

SÉRIE A, N° 1313

N° D'ORDRE :

2182

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Melle L. S. LÉVY

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES D'ADSORPTION DANS LES SYSTÈMES BINAIRES D'ÉLECTROLYTES.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *10* Juin 1931 devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN... .. *Président.*

MAUGUIN..... }  
GUICHARD..... } *Examineurs.*

---

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1931



SÉRIE A, N° 1313

N° D'ORDRE :

2182

---

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M<sup>lle</sup> L. S. LÉVY

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES D'ADSORPTION DANS LES SYSTÈMES BINAIRES D'ÉLECTROLYTES.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le      **Juin 1931** devant la Commission d'examen.

|                     |                      |
|---------------------|----------------------|
| MM. G. URBAIN... .. | <i>Président.</i>    |
| MAUGUIN.....        | } <i>Examineurs.</i> |
| GUICHARD.....       |                      |

---

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—  
1931

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

## MM.

*Doyen*..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

*Doyen honoraire*.... M. MOLLIARD.

*Profess. honoraires.* { H. LE CHATELIER. A. LEDUC.  
H. LEBESGUE. E. HEROUARD.  
A. FERNBACH.

ÉMILE PICARD..... Analyse supér. et algèbre supérieure.  
G. KOENIGS..... Mécanique physique et expérimentale.  
E. GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.  
P. JANET..... Electrotechnique générale.  
F. WALLERANT... Minéralogie.  
P. PAINLEVÉ..... Mécanique anal. et mécanique céleste.  
GABRIEL BERTRAND Chimie biologique.  
M<sup>me</sup> P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.  
M. CAULLERY..... Zoologie (Évolution des êtres organisés)  
G. URBAIN..... Chimie générale.  
ÉMILE BOREL..... Calcul des probabilités et phys. mathém.  
L. MARCHIS..... Aviation.  
JEAN PERRIN..... Chimie physique.  
RÉMY PERRIER..... Zoologie (Enseignement P. C. N.).  
H. ABRAHAM..... Physique.  
M. MOLLIARD..... Physiologie végétale.  
E. CARTAN..... Géométrie supérieure.  
L. LAPICQUE..... Physiologie générale.  
E. VESSIOT..... Théorie des fonct. et th. des transf.  
A. COTTON..... Physique générale.  
J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.  
CHARLES FABRY... Physique.  
CHARLES PÉREZ... Zoologie.  
LÉON BERTRAND... Géolog. structurale et géolog. appliquée.  
R. LESPIEAU..... Théories chimiques.  
E. RABAUD..... Biologie expérimentale.  
P. PORTIER..... Physiologie comparée.  
E. BLAISE..... Chimie organique.  
P.-A. DANGEARD.. Botanique.  
PAUL MONTEL..... Mécanique rationnelle.  
P. WINTREBERT.. Anatomie et histologie comparées.  
O. DUBOSCO..... Biologie maritime.  
G. JULIA..... Mathématiques générales.  
A. MAILHE..... Etude des combustibles.  
L. LUTAUD..... Géogr. physique et géol. dynamique.  
EUGÈNE BLOCH... Physique théorique et phys. céleste.  
HENRI VILLAT... Mécanique des fluides et applications.  
CH. JACOB..... Géologie.  
P. PASCAL..... Chimie minérale.  
LÉON BRILLOUIN.. Théories physiques.  
V. AUGER..... Chimie appliquée.  
E. ESCLANGON... Astronomie.  
H. BENARD..... Physique (P. C. N.)

*Professeurs* .....

L. BLARINGHEM Botanique.  
C. MAUGUIN.... Minéralogie.  
E. PÉCHARD.... Chimie (Ens. P. C. N.).  
M. GUICHARD... Chimie minérale.  
A. GUILLET.... Physique.  
A. MICHEL-LEVY Pétrographie.  
A. DEREIMS.... Géologie.  
A. DENJOY.... Calcul diff. et int.  
E. DARMOIS.... Physique.  
G. BRUHAT.... Physique.  
H. MOUTON.... Chimie physique.  
L. JOLEAUD.... Paléontologie.  
M. JAVILLIER... Chimie biologique.

A. DUFOUR..... Physique (P. C. N.).  
F. PICARD..... Zoologie (Évolution des êtres organisés).  
ROBERT-LÉVY... Zoologie.  
L. DUNOYER.... Optique appliquée.  
A. GUILLIERMOND Botanique (P. C. N.).  
A. DEBIERNE... Radioactivité.  
M. FRECHET.... Calcul des probabilités et phys. mathém.  
M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS Chimie organique.  
PAUTHENIER.... Mécanique des fluides.  
BEGHIN..... Mécanique des fluides.  
FOCH..... Mécanique des fluides.

*Secrétaire*..... A. PACAUD



A Monsieur MARCEL GUICHARD  
Professeur à la Sorbonne.

*Hommage d'affectueuse reconnaissance  
et de respectueux dévouement.*



A Monsieur Max GELOSO

Maitre de Conférences à l'Ecole Nationale Supérieure  
de l'Aéronautique.  
Assistant à la Sorbonne.

*Témoignage de profonde estime  
et de sincère affection.*



A MA MÈRE



# CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES D'ADSORPTION DANS LES SYSTÈMES BINAIRES D'ÉLECTROLYTES

Par Mlle L. S. LÉVY

## INTRODUCTION

### HISTORIQUE

Depuis un certain nombre d'années, les phénomènes d'adsorption ont particulièrement attiré l'attention des chimistes et de nombreuses lois ont été proposées pour rendre compte de l'influence des différents facteurs <sup>(1)</sup>. Il semble toutefois que l'un d'entre eux ait été quelque peu négligé : la présence, à côté de la substance dont on étudie précisément l'adsorption, d'une substance étrangère également adsorbable.

On ne trouve en effet à ce sujet qu'un nombre très restreint de mémoires. La question avait cependant été entrevue dès 1881 par L. Joulin <sup>(2)</sup>. Etudiant l'*absorption* de différents gaz par le charbon, et traitant ces gaz seuls ou

---

<sup>(1)</sup> H. FREUNDLICH, *Kapillarchemie*, Leipzig; E. SWAN et A. R. URQUHART, *Journ. Phys. Chem.*, 31 (1927), 251; M. N. CHAKRAVARTI et N. R. DHAR, *Koll. Zeit.*, 43 (1927), 377; A. PINKUS et Mlle L. DE BROUCKÈRE, *Jour. Chim. Phys.*, 25 (1928), 603.

<sup>(2)</sup> Recherches expérimentales sur la diffusion. *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), 22 (1881), 397.

associés deux à deux, l'auteur arrive aux conclusions suivantes :

« Chacun des gaz se comporte comme s'il était seul à la pression qu'il a dans l'atmosphère extérieure finale. »

« Le temps de saturation pour un mélange gazeux est beaucoup plus long que pour chacun des gaz formant le mélange. »

« Le rapprochement des résultats donnés par les mélanges de gaz carbonique et d'hydrogène, et de gaz carbonique et d'azote ferait ressortir une influence de la nature du deuxième gaz sur la rapidité de l'*absorption* du premier dans les deux mélanges différents. »

Le mémoire contient en outre la description des deux expériences suivantes :

1<sup>o</sup> une certaine quantité de charbon est mise en présence d'un mélange de gaz carbonique et d'hydrogène;

2<sup>o</sup> du charbon ayant condensé de l'hydrogène est mis au contact d'une atmosphère de composition telle qu'avec l'hydrogène condensé elle forme à peu près la composition de l'atmosphère primitive de l'expérience précédente. L'adsorption est la même dans les deux cas. De plus, « l'équilibre résultant des échanges est le même quel que soit celui des deux gaz qui ait été primitivement condensé ».

Il ressort de l'ensemble de ce travail, que l'auteur a nettement entrevu la possibilité de déplacer une substance préalablement condensée. Il a également soupçonné l'existence d'un équilibre d'adsorption, l'identité des équilibres atteints en un ou deux stades, et l'indépendance de l'ordre dans lequel les substances sont introduites. Il a en outre reconnu l'influence de la nature des substances adsorbées.

Enfin, L. Joulin a étudié les échanges entre des charbons imbibés d'eau et saturés d'air atmosphérique, et une atmosphère limitée, composée de parties égales d'air atmosphérique et de gaz carbonique. Il a ainsi observé « une *absorption* notable de gaz carbonique, très faible d'oxygène, et une

sortie d'azote ». Nous dirions aujourd'hui avoir observé une *adsorption* préférentielle de gaz carbonique et un *déplacement* de l'azote préalablement adsorbé.

Entre autres mémoires parus depuis ce travail, nous citons celui de W. Hempel et G. Vater <sup>(1)</sup> sur des mélanges d'hydrogène et de carbures d'hydrogène, et certaines études de catalyse contenant des mesures d'adsorption de mélanges gazeux, celles de R. N. Pease <sup>(2)</sup> et ses collaborateurs, et celles de A. F. Benton et J. C. Elgin <sup>(3)</sup>.

..

En ce qui concerne les adsorptions à la surface de séparation solide-liquide, et plus particulièrement encore le déplacement de l'adsorption, le problème a été très nettement posé lui aussi dès 1901 par H. Devaux <sup>(4)</sup>. Cet auteur étudiait l'adsorption sur des coupes de tiges et de pétioles. Il a reconnu un phénomène qui, dit-il, joue un rôle important : « le déplacement d'un métal déjà fixé par un autre métal présenté sous forme de dissolution ». Ainsi des coupes qui ont été maintenues un certain temps dans des solutions riches en sel de potassium ou de lithium sont traitées parallèlement par l'eau distillée ou par des solutions d'électrolytes, tels que sulfate de cuivre, de calcium, de baryum, de cobalt, de fer.... Alors que le potassium ou le lithium restent fixés sur les coupes placées dans l'eau pure, ils disparaissent de celles placées dans les solutions. Le phénomène est de plus très sensible, et quelques dix-millionièmes de cuivre ou quelques cent-millionièmes de calcium suffisent pour chasser les métaux alcalins fixés sur la paroi.

---

<sup>(1)</sup> *Zeit. für Elektrochemie*, 18 (1912), 724.

<sup>(2)</sup> *Jour. Am. Chem. Soc.*, 45 (1923), 1196, 2235, 2296; 47 (1925), 1235; 49 (1927), 2503.

<sup>(3)</sup> *Journ. Am. Chem. Soc.*, 48 (1926), 3027; 51 (1929), 7.

<sup>(4)</sup> *C. R.*, 133 (1901), 58, Soc. Linnéenne de Bordeaux, 3 avril 1901; H. Devaux et E. Aubel, *C. R.*, 184 (1927), p. 601.

« Il est encore plus remarquable de constater que le phénomène est réversible dit encore H. Devaux. Un métal alcalin par exemple, présenté en solution saline bien neutre, peut chasser le calcium fixé sur les coupes quoique ce calcium résiste indéfiniment à l'eau pure » (solutions alcalines assez concentrées : 15 à 20 o/o). « Il n'est pas douteux cependant que les métaux lourds et alcalino-terreux semblent plus fortement fixés que les métaux alcalins, c'est-à-dire plus difficiles à déplacer que ces derniers ».

On voit par ces quelques exemples, que H. Devaux avait dès cette époque saisi le phénomène dans son ensemble.

Les autres auteurs se sont surtout préoccupés des mélanges binaires non aqueux. L'adsorbant utilisé est en général le charbon de bois ou de sang. Nous citerons ici les travaux de A. M. Bakr et King <sup>(1)</sup>, A. M. Bakr et J. M. Mc. Bain <sup>(2)</sup>, F. E. Bartell et C. K. Sloan <sup>(3)</sup>. Les conclusions auxquelles aboutissent ces auteurs ont été résumées par F. E. Bartell et C. K. Sloan : « La substance qui a la plus forte *tension d'adhésion* vis-à-vis du charbon est celle qui est le plus adsorbée. Aucun des composants n'est toutefois préférentiellement adsorbé dans tout l'intervalle des concentrations. Dans tous les systèmes, celui qui a la plus faible *tension* est adsorbé si sa concentration est suffisamment faible ».

La relation entre l'adsorption et les *tensions d'adhésion* semble être confirmée par les travaux de F. E. Bartell et Osterhoff <sup>(4)</sup> sur l'adsorption par la silice. L'ordre des *tensions d'adhésion* vis-à-vis de la silice est inverse de celui des *tensions* vis-à-vis du charbon; il en est de même des adsorptions sur ces deux substances.

P. Rona et L. Michaelis <sup>(5)</sup> ont énoncé une loi d'adsorption

---

<sup>(1)</sup> Jour. Chem. Soc., 119 (1921), 454.

<sup>(2)</sup> Am. Chem. Soc., 46 (1924), 2718.

<sup>(3)</sup> Am. Chem. Soc., 51 (1929), 1631 et 1643.

<sup>(4)</sup> Zeit. für Phys. Chem., 130 (1927), 715; Ind. Eng. Chem., 19 (1927), 1277.

<sup>(5)</sup> Bioch. Zeit., 15 (1908), 196.

de deux substances *capillairement actives* : « Il y a déplacement réciproque : chacune des deux substances est moins adsorbée que si elle était seule en solution sous la même concentration. Mais l'adsorbabilité est prépondérante : la substance qui est le plus adsorbée en solution pure peut aussi en solution remarquablement plus diluée déplacer d'une façon importante celle qui est le moins adsorbable.... Il en résulte un état d'empoisonnement caractéristique qui est d'autant plus marqué que la différence des adsorbabilités est plus grande.... ».

H. Lachs et L. Michaelis <sup>(1)</sup> prétendent que cette loi n'est valable que pour la substitution ou le remplacement dans des mélanges de deux non-électrolytes *capillairement actifs* ou deux électrolytes ou mieux deux sels ayant un ion commun dont la concentration est maintenue constante. La loi ne serait plus valable dans le cas d'une substance *capillairement active* mêlée à une autre *inactive*. Dans ce cas, l'adsorption de chaque substance serait indépendante de l'autre sans qu'il y ait remplacement.

Ceci semble en désaccord avec les résultats obtenus par G. Wiegner, J. Magasanik et A. J. Virtanen <sup>(2)</sup> dans l'étude de l'influence des sels sur l'adsorption des acides gras. Ces auteurs ont montré en effet, que dans un mélange d'une substance *capillairement active* avec une substance *capillairement inactive* comme un sel, le sel diminue la *tendance à se dissoudre* de la substance *capillairement active*, et il augmente son adsorbabilité.

Nous citerons encore le très intéressant travail de M. Dubinin <sup>(3)</sup>. Cet auteur décrit des mesures d'adsorption par du charbon dans : 1° des mélanges d'acides ; 2° des mélanges d'un électrolyte et d'un non-électrolyte ; 3° des mélanges de

---

<sup>(1)</sup> *Zeit. für Elektroch.*, 17 (1911), 1.

<sup>(2)</sup> *Koll. Zeit.*, 28 (1921), 51.

<sup>(3)</sup> *Zeit. f. phys. Chem.*, 135 (1928), 24.

deux sels. Il s'intéresse surtout au déplacement de l'adsorption et donne une relation linéaire entre les quantités adsorbées des diverses substances pour des mélanges de teneurs initiales croissantes de l'une des substances et constantes de l'autre. Quelques mesures entreprises dans le même ordre d'idées nous ont permis de développer un peu les conclusions de M. Dubinin (troisième partie).

Pour terminer cette révision des quelques mémoires concernant l'adsorption sélective et le déplacement de l'adsorption, nous signalerons quelques études qualitatives du phénomène, celles de A. Charriou <sup>(1)</sup>, H. B. Weiser <sup>(2)</sup>, Chatterjee et N. R. Dhar <sup>(3)</sup>, S. Ghosh et N. R. Dhar <sup>(4)</sup>, M. Mehrotra et K. C. Sen <sup>(5)</sup>, A. Fodor et A. Rosenberg <sup>(6)</sup> et les travaux de W. A. Patrick et E. H. Barclay <sup>(7)</sup> et de H. Cassel <sup>(8)</sup>.

Comme on peut le constater, la littérature ne contient pas plus d'étude systématique de l'adsorption aux surfaces de séparation solide-liquide qu'aux surfaces solide-gaz. Seules cependant des conclusions tirées de telles études pourront permettre la recherche des lois qui régissent le phénomène, lois dont la connaissance serait nécessaire au point de vue tant scientifique que pratique et en particulier en catalyse, en biologie et en teinture.

#### REMARQUES SUR LA QUALITÉ DE L'ADSORBANT

La plupart des chercheurs ont utilisé comme adsorbant des substances assez mal définies, telles que le charbon de sang, de sucre, activé ou non. En outre, ils ne donnent en

---

<sup>(1)</sup> *Jour. Chim. Phys.*, 23 (1926), 621 et 673.

<sup>(2)</sup> *Jour. Phys. Chem.*, 25 (1921), 399; 28 (1924), 233 et 1253.

<sup>(3)</sup> *Koll. Zeit.*, 33 (1923), 18.

<sup>(4)</sup> *Jour. Phys. Chem.*, 29 (1925), 444; *Koll. Zeit.*, 41 (1927), 223.

<sup>(5)</sup> *Quart. J. Indian. Chem. Soc.*, 3 (1926), 297-306.

<sup>(6)</sup> *Koll. Zeit.*, 37 (1925), 234.

<sup>(7)</sup> *Jour. Phys. Chem.*, 29 (1925), 1400.

<sup>(8)</sup> *Zeit. f. phys. Chem. (A)*, 148 (1930), 95.

général pas la teneur en cendres de ces supports, ni la composition des cendres. Cependant, ils éprouvent souvent la pureté de leur charbon en le faisant digérer dans l'eau de conductivité et en constatant que celle-ci ne subit aucune altération appréciable. Ce que nous savons aujourd'hui sur les déplacements permet de dire que ce critérium est insuffisant. Une impureté peut ne pas être déplacée par l'eau, mais être déplacée ultérieurement, au cours des mesures, par les électrolytes au contact desquels le charbon sera amené. Il est bien évident que ces impuretés joueront un rôle important dans l'adsorption et par conséquent dans le déplacement de l'adsorption. Ainsi, M. Schilov et K. Tschmutov <sup>(1)</sup> ont signalé l'influence des gaz occlus par le charbon : « Le charbon rougi à l'air retient à sa surface adsorbante une couche de gaz carbonique qui, au cours de l'adsorption, sera échangé contre l'anion du sel et passera en solution ».

L. Michaelis et P. Rona <sup>(2)</sup> prétendent même qu'un adsorbant, comme par exemple un oxyde, peut être souillé par un sel basique, et qu'il n'y a adsorption que tant que ce sel basique est présent. Tels sont, disent-ils, les oxydes de mercures, de nickel et de zinc obtenus par calcination des nitrates. Ils n'adsorbent fortement les colorants, par exemple, qu'aussi longtemps qu'ils contiennent une trace d'oxyde d'azote. Si on élimine celle-ci on fait disparaître le pouvoir adsorbant.

Cependant, F. E. Bartell et E. J. Miller <sup>(3)</sup> donnent une méthode pour obtenir du charbon de sucre activé pur sans cendres, et disent que ce charbon récupéré peut resservir, que son pouvoir adsorbant reste pratiquement le même, et que cela ne serait pas si ses propriétés adsorbantes étaient dues à des impuretés. E. J. Miller <sup>(4)</sup> soutient encore, qu'après puri-

---

<sup>(1)</sup> *Zeit. f. phys. Chem.*, 133 (1928), 188.

<sup>(2)</sup> *Bioch. Zeit.*, 97 (1919), 73.

<sup>(3)</sup> *Am. Chem. Soc.*, 44 (1922), 1866 ; 45 (1923), 1106.

<sup>(4)</sup> *Jour. Phys. Chem.*, 30 (1926), 1162.

fication, tous les charbons adsorbants ont les mêmes propriétés d'adsorption sélective pour toutes les solutions d'électrolytes. N. Schilov et L. Lepin, E. J. Miller <sup>(1)</sup> et M. Dubinin <sup>(2)</sup> semblent aussi avoir préparé un charbon adsorbant très pur.

#### LES MODES DE REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PHÉNOMÈNES D'ADSORPTION DANS UN SYSTÈME BINAIRE

Différents modes de représentation graphique ont été utilisés par les auteurs, en liaison, du reste, avec leurs techniques expérimentales.

Ainsi, de nombreuses expériences ont été conduites en maintenant constante la somme des concentrations *initiales* du mélange binaire. En portant en abscisses la proportion pour 100 de l'une des substances, en solution, et en ordonnées une grandeur expérimentale fonction de l'adsorption, le graphique affecte la forme d'un S. W. Ostwald et H. Schulze <sup>(3)</sup> ont donné de cette courbe l'interprétation suivante : Le point où la courbe coupe l'axe des abscisses représenterait la composition d'un mélange singulier. De chaque côté de ce point, l'une des substances serait en excès et agirait comme corps dissous.

Cette représentation ne nous semble toutefois pas la meilleure possible. En effet, si l'adsorption conduit à des équilibres, ce qui semble être le cas, seules les concentrations à l'équilibre nous intéressent et il est plus instructif de considérer uniquement ces concentrations. M. Dubinin <sup>(4)</sup> a déjà apporté une amélioration à la technique, en maintenant initialement constante non pas la somme des concentrations des

---

<sup>(1)</sup> Jour. Phys. Chem., 30 (1926), 1031.

<sup>(2)</sup> Loc. cit. et Jour. Russ. Phys. Chem. Ges., 1928 Etude sur le charbon comme adsorbant.

<sup>(3)</sup> Koll. Zeit., 36 (1925), 289.

<sup>(4)</sup> Loc. cit.

électrolytes, mais l'une seulement de ces concentrations, faisant varier les conditions initiales à l'aide de l'autre.

Il serait encore préférable de maintenir *une des concentrations constante*, non pas à l'origine, mais à *l'équilibre d'adsorption*. Ceci n'est pas réalisable expérimentalement ; nous avons pu cependant obtenir des représentations de ce genre, par une étude systématique du phénomène.

En particulier, nous avons étudié l'adsorption par le bioxyde de manganèse, de différents systèmes binaires d'électrolytes. Le mode opératoire est celui que M. Geloso <sup>(1)</sup> a utilisé au cours de son étude sur l'adsorption simple — par le même adsorbant — de chacun des électrolytes envisagés. Le détail en sera donné plus loin (Première partie, chapitre II).

Habituellement, on représente l'adsorption d'une seule substance en portant en abscisses sa concentration dans la phase liquide — une fois l'équilibre atteint — et en ordonnées la quantité fixée par l'unité de masse de l'adsorbant.

Dans le diagramme d'une isotherme d'adsorption d'un système binaire devraient figurer à la fois, les concentrations à *l'équilibre* de chacun des constituants, dans la phase liquide et les concentrations des substances adsorbées à la surface solide.

Nous n'avons pas cherché à construire un tel diagramme, dont l'interprétation serait probablement malaisée. Nous sommes cependant parvenus à représenter dans le système de coordonnées rectangulaires les isothermes d'adsorption de l'un des constituants, selon le mode habituel, mais en présence de concentrations *constantes à l'équilibre* du second constituant. Ce résultat a été obtenu à l'aide de recoupements effectués sur des réseaux de courbes expérimentales obtenues en portant en abscisses et en ordonnées des concentrations convenablement choisies.

---

(<sup>1</sup>) *Ann. de Chim.* (10), VI (1926), 352 ; VII (1927), 113.

## PLAN DU TRAVAIL

La première partie traite de l'adsorption des sels de fer, de cuivre, et de nickel associés deux à deux par le bioxyde de manganèse au cours de sa précipitation.

Dans la deuxième partie sont exposés les résultats relatifs à l'adsorption des sels de cuivre et de nickel, seuls ou associés, par l'hydroxyde ferrique précipité. Parmi les principaux facteurs étudiés, la concentration du réactif précipitant (ammoniaque) a particulièrement retenu notre attention.

Enfin, la troisième partie est consacrée aux recherches sur les phénomènes du déplacement par un sel de cuivre, du *manganèse divalent* adsorbé; le support étant cette fois du bioxyde de manganèse préalablement précipité et soigneusement purifié, et la solution convenablement tamponnée.

..

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Minérale de la Sorbonne, sous la direction de M. le Professeur M. Guichard.

Je désire remercier M. G. Urbain, membre de l'Institut, professeur à la Sorbonne, qui a bien voulu s'intéresser à ce travail et en communiquer les résultats essentiels à l'Académie des Sciences (<sup>1</sup>).

Je prie mon Maître, M. M. Guichard, de trouver ici l'assurance de ma respectueuse affection et de toute ma gratitude pour l'accueil si bienveillant qu'il m'a toujours réservé et l'intérêt actif qu'il n'a cessé de me témoigner. Je ne saurais assez dire le profit que j'ai pu retirer de son enseignement au cours des cinq années qu'ont duré mes recherches.

Je suis heureux de pouvoir exprimer ma très vive et très sincère reconnaissance à M. M. Geloso, Maître de Conféren-

---

(<sup>1</sup>) *C. R.*, 186 (1928), 35 et 189 (1929), 175; et en collaboration avec M. GELOSO, *C. R.*, 186 (1928), 1619 et 189 (1929), 426.

ces à l'Ecole Nationale Supérieure de l'Aéronautique, Assistant à la Faculté des Sciences. Ayant attiré mon attention sur ce sujet de recherches, il n'a cessé de me prodiguer ses encouragements et fut un guide précieux au cours de la réalisation des expériences. C'est grâce à ses conseils éclairés, à sa connaissance profonde du sujet, et à sa collaboration constante que j'ai pu poursuivre cette étude dans la voie nettement tracée déjà par ses propres travaux.

Je n'oublierai pas enfin, que c'est au concours matériel de la Fondation Arconati Visconti que je dois d'avoir pu terminer ces recherches.

---

# PREMIÈRE PARTIE

## CHAPITRE PREMIER

### ATTAQUE DU BIOXYDE DE MANGANÈSE PAR LES SOLUTIONS ACIDES

L'addition de persulfate d'ammonium à une solution sulfurique bouillante de sulfate manganoux provoque la formation de bioxyde de manganèse. M. Geloso <sup>(1)</sup> a signalé la présence inévitable d'une certaine quantité de manganèse restant en solution, ce manganèse étant en équilibre d'adsorption avec le  $Mn^{II}$  fixé <sup>(2)</sup> par le bioxyde.

Au cours de certaines recherches, nous avons été amené à maintenir, des temps plus ou moins longs, le bioxyde de manganèse au contact de la solution bouillante qui lui a donné naissance. Il nous est arrivé alors, de reconnaître la présence en solution de quantités de manganèse bien supérieures à celles signalées par M. Geloso, en particulier lorsque la solution sulfurique de sulfate manganoux avait au préalable été additionnée de divers électrolytes. De plus, ces quantités étaient nettement supérieures aussi à la quantité maxima de manganèse susceptible d'avoir été antérieurement fixé par le bioxyde. Leur présence ne s'expliquait donc pas par un simple déplacement du  $Mn^{II}$  adsorbé <sup>(2)</sup>, par les électrolytes en solution, d'autant moins que le phénomène

---

<sup>(1)</sup> M. GELOSO, *Ann. Chim.* (10), t. VI, p. 370 (1926).

<sup>(2)</sup> Dans ce qui suit, et pour alléger le texte, nous écrirons  $Mn^{II}$  adsorbé, *fer* adsorbé, *cuivre* adsorbé..., au lieu de composé basique du  $Mn^{II}$ , du fer, du cuivre... ce qui serait plus exact.

se produit aussi en leur absence. Il y a donc une attaque du bioxyde par la solution, et c'est ce que nous nous proposons d'étudier.

A cet effet, nous expérimenterons à la fois sur un bioxyde de manganèse précipité maintenu au contact de sa solution, et sur un bioxyde lixivié, c'est-à-dire préparé *aussi pur que possible* <sup>(1)</sup> filtré, lavé, et amené au contact des solutions étudiées.

Les divers facteurs dont nous étudierons l'influence sont les suivants :

- A. — La durée de contact.
- B. — L'adsorption.
- C. — L'acidité de la solution.

#### A. — Influence de la durée de contact.

##### I. — ESSAIS SUR LE BIOXYDE DE MANGANÈSE PRÉCIPITÉ

Nous avons précipité une série de bioxydes dans des conditions de milieu identiques, afin de déterminer en fonction du temps la quantité de manganèse qui passe en solution si on les maintient à l'ébullition au contact de la liqueur au sein de laquelle ils ont pris naissance.

Les filtrats ont été traités à l'ébullition par le persulfate d'ammonium en présence de nitrate d'argent, et l'acide permanganique formé, dosé avec précision à l'aide d'une solution titrée d'acide arsénieux. Afin d'éviter l'entraînement dans la solution de la moindre particule de bioxyde, nous avons opéré sur filtres en verre poreux chaque fois que la finesse des grains le rendait nécessaire.

Les résultats sont les suivants :

---

(1) En solution aussi peu sulfurique que possible (M. GELOSO, *loc. cit.*, p. 376).

TABLEAU I

Composition de la solution diluée à 400 cm<sup>3</sup> et traitée à l'ébullition par 15 g. de persulfate d'ammonium pur :

Mn = 230 mg. sous forme de sulfate

H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> = 10 cm<sup>3</sup> d'une solution environ  $\frac{12}{5}$  N.

|                                                                    |         |         |         |         |
|--------------------------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Durées d'ébullition . . . . .                                      | 10 min. | 1 heure | 2 h. 50 | 6 h. 10 |
| Manganèse en solution en mg.<br>dans 400 cm <sup>3</sup> . . . . . | 0,13    | 0,16    | 1,6     | 2,5     |

Il résulte de l'examen des nombres, que la quantité de manganèse trouvé en solution est essentiellement croissante avec la durée de contact.

## II. — ESSAIS SUR UN BIOXYDE DE MANGANÈSE LIXIVIÉ (1) :

On a déterminé en fonction du temps, la quantité de manganèse qui passe en solution, lorsque l'on fait séjourner dans une solution sulfurique de  $p_H$  connu (2), une quantité de bioxyde correspondant à 115 mg. de manganèse.

Les échantillons ont tous été maintenus à température constante dans un thermostat réglé à 37,6° C. La solution a été titrée à l'acide arsénieux, après peroxydation par le persulfate d'ammonium en présence de nitrate d'argent. Nous avons toujours opéré sur filtres en verre poreux fins.

Le tableau suivant résume les résultats relatifs à deux séries de mesures : Les valeurs sont exprimées en milligrammes dans 125 cm<sup>3</sup>.

(1) Pour sa préparation, voir p. 92.

(2) Pour la méthode de détermination du  $p_H$  voir p. 94.

TABLEAU II

| Durées de contact | Manganèse en solution<br>pour une solution<br>sulfurique de :<br>$p_H = 1,2$ | Manganèse en solution<br>pour une solution<br>sulfurique de :<br>$p_H = 0,35$ |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| 5 heures . . . .  | 0,03                                                                         | 0,16                                                                          |
| 16 » . . . .      | —                                                                            | 0,4                                                                           |
| 46 » . . . .      | 0,07                                                                         | 0,9                                                                           |
| 7 jours. . . .    | 0,14                                                                         | 2,9 ?                                                                         |

Il se confirme donc que la quantité de manganèse passé en solution est essentiellement croissante avec la durée de contact.

On fera remarquer en outre, que toutes les valeurs du tableau II ont été obtenues avec des bioxydes de même âge et de même provenance. C'est une condition indispensable pour que les résultats soient comparables entre eux. En effet, le bioxyde lixivié est soumis au vieillissement, et si les surfaces d'attaque sont différentes, les résultats eux aussi seront différents.

## B. — Influence de l'adsorption.

### I. — ESSAIS SUR LE BIOXYDE DE MANGANÈSE PRÉCIPITÉ.

Nous avons conduit les recherches comme pour l'étude de l'influence de la durée de contact, en ayant soin d'introduire au préalable dans la solution, des quantités déterminées d'un sel de fer.

Une première série de mesures a conduit aux résultats suivants :



Nous avons dû introduire ici une quantité d'acide sulfurique plus grande que dans le cas précédent, pour éviter l'hydrolyse du sel ferrique à chaud. Mais la variation d'acidité qui en résulte est très faible, étant donné la grande quantité de persulfate utilisée.

Les tableaux I et III ont établi déjà que pour une même acidité et une même durée de contact la quantité de manganèse retrouvé dans la phase liquide est plus grande lorsque le bioxyde a fixé une substance autre que du  $Mn^{II}$ . Les différences constatées entre les tableaux III et IV sont donc dues à l'accroissement de concentration du fer à la surface du bioxyde, et cette étude tend ainsi à montrer que *plus la proportion d'électrolyte adsorbé est grande plus le précipité se trouve sensibilisé à l'attaque acide*.

Il aurait été intéressant de pouvoir poursuivre cette étude sur des précipités préparés à divers degrés d'adsorption, isolés de leur solution à cause de sa complexité même (à ce propos on fera remarquer l'influence considérable du degré de pureté du persulfate), et amenés au contact de solutions sulfuriques de même  $p_H$ . On aurait ainsi un moyen de contrôler que l'action de sensibilisation est bien due au fer adsorbé et non pas au fer de la solution. Mais une telle étude n'est pas réalisable. En effet, le bioxyde de manganèse tendra à se remettre en équilibre d'adsorption avec la nouvelle solution, et la désorption pouvant intéresser simultanément la substance fixée et le  $Mn^{II}$  restant adsorbé, nous ne saurions plus interpréter les résultats.

Mais le fait que les résultats expérimentaux ne sont comparables qu'à condition d'avoir été obtenus avec un même bioxyde montre déjà l'influence de l'état de division du précipité. D'autre part, les aspects de deux bioxydes, l'un, aussi pur que possible, l'autre, ayant fixé du fer, sont nettement différents : Le précipité est d'autant plus fin qu'il a plus adsorbé de fer. Enfin, M. Geloso <sup>(1)</sup> a montré par des mesures

(<sup>1</sup>) *Loc. cit.*, p. 409.

d'adsorption, que le seul fait d'avoir condensé sur lui une substance immunise en quelque sorte le précipité contre une diminution de surface.

Si la surface du bioxyde de manganèse est plus grande après adsorption qu'avant, on comprend que le contact avec la solution se trouve facilité et l'attaque acide favorisée. Enfin, s'il s'agit bien de l'état de division du bioxyde, on est en droit de conclure que l'action sensibilisatrice constatée est bien due au *fer adsorbé*.

## II. — ESSAIS SUR UN BIOXYDE DE MANGANÈSE LIXIVIÉ

Nous avons de nouveau préparé une série d'échantillons identiques à ceux décrits plus haut dans l'étude de l'influence de la durée de contact, en ayant soin d'ajouter au préalable dans la solution, une certaine quantité d'un sel de cuivre ou de fer.

Les résultats sont les suivants :

### 1<sup>o</sup> *Attaque en présence de cuivre.*

TABLEAU V

Cu = 60 mg. sous forme de sulfate.

| Durées de contact | Manganèse en solution<br>pour une solution<br>sulfurique de :<br>$p_H = 1,2$ | Manganèse en solution<br>pour une solution<br>sulfurique de :<br>$p_H = 0,35$ |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| 5 heures . . .    | 0,07                                                                         | 0,3                                                                           |
| 16 » . . .        | 0,2                                                                          | 0,6                                                                           |
| 46 » . . .        | 0,25                                                                         | 0,7                                                                           |
| 7 jours . . .     | 0,27                                                                         | 0,66                                                                          |

2<sup>e</sup> Attaque en présence de fer.

TABLEAU VI

Fe = 60 mg. sous forme d'alun de fer et d'ammonium.

| Durées de contact | Manganèse en solution<br>pour une solution<br>sulfurique de :<br>$p_H = 1,2$ | Manganèse en solution<br>pour une solution<br>sulfurique de :<br>$p_H = 0,35$ |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| 5 heures . . .    | 0,1                                                                          | 0,6                                                                           |
| 16 » . . .        | 0,2                                                                          | 0,9                                                                           |
| 46 » . . .        | 0,3                                                                          | 0,95                                                                          |
| 7 jours. . . .    | 0,71 ?                                                                       | —                                                                             |

Si on compare ces résultats à ceux obtenus en l'absence d'électrolyte (tabl. II) on constate dans le cas des solutions de  $p_H = 1,2$  un accroissement du manganèse en solution en présence de cuivre ou de fer. Toutefois, pour les expériences de très longue durée, le phénomène semble se ralentir. Ainsi, en présence de 60 mg. de cuivre nous avons en solution 0,20 mg. de manganèse en 16 heures, 0,25 en 46 heures et seulement 0,27 en 7 jours. Dans le cas des solutions de  $p_H = 0,35$ , ce ralentissement semble également se produire, mais les différences entre les résultats sont bien moins nettes. Ce manque de netteté semble dû à la forte acidité de la solution.

Nous ferons remarquer que les premiers dosages n'ont été faits qu'après un intervalle de 5 heures ; par conséquent, l'équilibre d'adsorption a eu le temps de s'établir (1).

(1) S. LIEPATOFF (*Zeit. für an. u. allg. Chem.*, 152 (1926), 73) étudiant l'adsorption de divers électrolytes signale que le bioxyde de manganèse adsorbe dans les premières minutes, 90 o/o de la quantité à fixer pour atteindre l'équilibre. J. TILLMANS, P. HIRSCH et F. HÄFFNER (*Gas- und Wasserfach*, 1927) ont obtenu en une heure des équilibres d'adsorption du manganèse divalent par le bioxyde de manganèse à  $p_H = 7$ .

Nous-même avons obtenu des équilibres dans des temps variant de 1 à 3 heures selon les concentrations du manganèse divalent dans la solution, à  $p_H = 1,38$  (Ch. IV).

Les faibles valeurs trouvées pour le manganèse en solution pourraient être attribuées uniquement à la désorption du  $Mn^{II}$ , ou plus exactement au déplacement de celui-ci par le *fer* ou le *cuivre*. Un calcul simple montre en effet que cette quantité de  $Mn^{II}$  peut atteindre jusqu'à 1,38 mg. pour 115 mg. de manganèse total, le pseudo-bioxyde répondant alors à la formule  $MnO^{1,988}$ . Mais si on se reporte aux résultats qui seront exposés plus loin <sup>(1)</sup>, pour lesquels la concentration de l'électrolyte est plus grande, on constate que l'attaque acide se superpose à la désorption. Par conséquent on peut encore admettre qu'aux faibles concentrations en électrolyte, un des phénomènes se trouve masqué par l'autre.

### C. — Influence de l'acidité de la solution.

#### I. — ESSAIS SUR LE BIOXYDE DE MANGANÈSE PRÉCIPITÉ.

Cette étude n'a pu être réalisée étant données les conditions de précipitation du bioxyde de manganèse : l'acidité de la solution étant forcément très grande, il devient très difficile de la faire varier.

#### II. — ESSAIS SUR UN BIOXYDE DE MANGANÈSE LIXIVIÉ.

Nous avons opéré sur une quantité de bioxyde correspondant à 115 mg. de manganèse, mise en suspension dans 125 cm<sup>3</sup> de solutions sulfuriques de divers  $p_H$ , et nous avons comparé les quantités de manganèse passé en solution après 48 heures.

Les résultats se trouvent condensés dans le tableau suivant :

---

<sup>(1)</sup> Voir p. 106.

TABLEAU VII

|                                                   |      |      |      |      |      |      |
|---------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| $p_H$ des solutions sulfuriques .                 | 0,35 | 0,43 | 0,49 | 0,61 | 0,75 | 1,16 |
| mg. de manganèse passé en solution en 48 heures . | 0,42 | 0,31 | 0,25 | 0,22 | 0,14 | 0,07 |

Il en résulte que l'attaque du bioxyde croît avec l'acidité du milieu.

Pour compléter, nous donnerons encore l'ordre de grandeur de l'attaque par un tampon de  $p_H = 0,6$  que nous avons utilisé dans la suite de ce travail, et qui est constitué par un mélange en proportions convenables d'acide sulfurique et de sulfate acide d'ammonium <sup>(1)</sup>.

TABLEAU VIII

| Durées de contact | Manganèse en solution |
|-------------------|-----------------------|
| 4 h. 15           | < 0,1 mg.             |
| 7 heures          | < 0,1 »               |
| 3 jours           | 0,2 »                 |

Dans quelques cas cités plus haut, nous avons constaté un ralentissement de l'attaque acide après les premières heures. Ce phénomène semble être général, puisqu'en opérant sur un même bioxyde et sur des solutions de même  $p_H$  quoique de nature différente, nous obtenons la même quantité de manganèse en solution en 48 heures d'une part (tableau VII) et en 3 jours d'autre part (tableau VIII).

Ceci semblerait indiquer qu'il tend à s'établir un état d'équilibre entre le manganèse passant dans la phase liquide grâce à l'attaque acide, et celui qui se fixe en même temps sur l'adsorbant.

(1) Pour sa préparation, voir p. 94.

En résumé, l'attaque du bioxyde de manganèse par les acides dépend à la fois du  $p_{\text{H}}$  de la solution, de la durée de contact, et de la température. Elle est catalysée positivement par les substances condensées à sa surface. Pour l'étude de l'adsorption en fonction du temps il devient donc nécessaire d'opérer à basse température et dans une zone de  $p_{\text{H}}$  que nous avons réalisée à l'aide de tampons convenablement choisis.

---

## CHAPITRE II

### ÉTUDE DE L'ADSORPTION DES SELS SOLUBLES PAR LES PRÉCIPITÉS DE BIOXYDE DE MANGANÈSE : ADSORPTION SIMULTANÉE DE DEUX SELS

En vue de ces recherches, on provoque la formation de bioxyde de manganèse hydraté, par addition de persulfate d'ammonium à une solution acide et bouillante d'un sel manganeux contenant divers électrolytes. Ces électrolytes, même en présence d'acide, sont soumis à un certain équilibre d'hydrolyse conditionné à la fois par les concentrations et par le  $p_H$  de la solution.

Le bioxyde ainsi précipité retient à sa surface une fraction de la partie basique de chacun des sels. Nous nous proposons d'étudier ici, d'une manière systématique, le cas de deux électrolytes; l'acidité et la température seront maintenues constantes; seules varieront les concentrations respectives des sels envisagés.

*Techniques expérimentales.* — La solution au sein de laquelle se forme le bioxyde de manganèse aura dans tous les cas la composition suivante :

50 cm<sup>3</sup> d'une solution titrée de sulfate manganoux (correspondant à 230 mg. de manganèse);

10 cm<sup>3</sup> d'une solution d'acide sulfurique 12(N);

$n$  et  $n'$  cm<sup>3</sup> de chacun des électrolytes en solution, complétée à 400 cm<sup>3</sup> avec de l'eau distillée.

On porte cette solution à l'ébullition, on y projette le poids de persulfate d'ammonium correspondant à 15 g. de produit pur, et on maintient l'ébullition pendant 10 minutes chronométrées après lesquelles on filtre. On procède alors à un lavage rapide avec de l'eau distillée portée à 60° C. Il a été montré dans le cas de l'adsorption d'un seul électrolyte (<sup>1</sup>),

---

(<sup>1</sup>) M. GELOSO, *Ann. Chim.* (10), t. VI, p. 389 (1926); CHATTERJEE et N. R. DHAR, *Koll. Zeit.*, 33 (1923), 18.

qu'un tel lavage ne déplace pas l'équilibre d'adsorption. Il est hors de doute qu'il en est encore de même dans le cas de deux sels. D'ailleurs, dans toutes nos expériences les résultats se sont montrés tout à fait reproductibles. Nous pensons donc que ces résultats représentent des équilibres isothermes, pour la température d'ébullition de nos solutions.

*Systèmes étudiés.* — Notre choix s'est porté sur les sels de fer, de cuivre, et de nickel ; l'adsorption de chacun d'entre eux par le bioxyde de manganèse, en solution sulfurique, ayant déjà été étudiée <sup>(1)</sup>. Afin de ne pas compliquer le phénomène par l'introduction d'un nouvel ion en proportions variables, nous avons toujours utilisé les sels sous forme de sulfates simples, sauf toutefois le sel de fer qui a été choisi à l'état d'alun de fer et d'ammonium, plus facile à obtenir exempt de manganèse que le sulfate ferrique. On introduit ainsi le cation  $\text{NH}_4^+$ , mais nous sommes conduits à admettre qu'il ne viendra pas troubler le phénomène. D'une part, il n'a qu'une influence négligeable sinon nulle sur l'adsorption simple du *fer*, du *cuivre*, et du *nickel* <sup>(1)</sup>, d'autre part, sa présence en grande quantité est inévitable par suite de l'emploi indispensable d'un excès de persulfate.

La solution telle que nous l'utilisons constitue, au point de vue concentration en ions  $\text{SO}_4^{--}$  aussi bien qu'en ions  $\text{NH}_4^+$ , ce que l'on appelle un tampon de quantité.

Nous étudierons les trois systèmes binaires suivants <sup>(2)</sup> :

Sulfate de *cuivre*-sulfate de fer  
Sulfate de *nickel*-sulfate de fer  
Sulfate de *nickel*-sulfate de cuivre

#### A. — Système cuivre-fer.

Dans chaque série d'essais, et afin de simplifier les recherches, on a opéré en présence d'une quantité constante, rela-

<sup>(1)</sup> M. GELOSO, *loc. cit.*, p. 399.

<sup>(2)</sup> Le sel du cation en italique est introduit à concentration constante.

tivement grande de l'un des électrolytes. Le choix de cet électrolyte est basé sur les remarques suivantes, qui ressortent des résultats relatifs à l'adsorption d'un seul sel <sup>(1)</sup>.

1° A une même variation de concentration dans la phase liquide, soit en sel de cuivre, soit en sel de fer, correspond une variation de concentration à la surface du bioxyde, beaucoup moins grande dans le cas du cuivre que dans le cas du fer.

2° A une même concentration, arbitrairement choisie, de la solution, correspond dans le cas du cuivre une adsorption beaucoup moins accentuée que dans le cas du fer.

Ayant à prévoir la réalisation d'expériences dans tout le domaine possible des concentrations, nous avons choisi comme initialement constante la concentration du sel de cuivre, dont la variation inévitable au cours du phénomène sera la plus faible.

Le problème analytique qui se pose maintenant est le suivant : doser de faibles quantités de fer et de cuivre, en présence d'une grande quantité de manganèse. A cet effet, le matériel adsorbant est amené en solution chlorhydrique à 5 o/o et cette solution traitée à chaud par l'hydrogène sulfuré. Seul le sulfure de cuivre précipite. Séparé de la solution il est traité de manière à amener le cuivre sous une forme électrolysable. La solution filtrée contient encore le fer et le manganèse. Elle est évaporée à sec en présence de quelques gouttes de perhydrol, reprise par 15 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique pur et étendue à 100 cm<sup>3</sup>. Dans cette solution on précipite le fer à l'aide du cupferron.

*Résultats expérimentaux.* — Pour pouvoir comparer l'adsorption du *fer* en présence de cuivre à l'adsorption du *fer* seul, il est nécessaire de provoquer ces adsorptions dans des conditions rigoureusement identiques. Comme d'autre part nous avons constaté l'influence du degré de pureté du persulfate d'ammonium sur l'ordre de grandeur des résul-

---

(1) M. GELOSO, *loc. cit.*

tats trouvés, il a fallu tout d'abord chercher à reproduire la courbe d'adsorption du *fer* seul donnée par M. Geloso <sup>(1)</sup> afin de nous placer dans les conditions de milieu fixées par cet auteur.

Les tableaux suivants résument les valeurs trouvées, ainsi que les résultats nouveaux relatifs au phénomène d'adsorption simultanée.

ADSORPTION DU *fer* POUR DIVERSES CONCENTRATIONS INITIALES  
DU CUIVRE EN SOLUTION

TABLEAU I.

Concentrations initiales en atomes-milligrammes par litre :

$$[\text{Mn}] = 10,54 \text{ }^{(2)}$$

$$[\text{Cu}] = 0$$

$$[\text{Fe}] \text{ variable}$$

$c_{\text{Fe}}$  = nombre d'atomes-milligrammes de *fer* adsorbé <sup>(3)</sup>.

$C_{\text{Fe}}$  = nombre d'atomes-milligrammes par litre de fer en solution à l'équilibre.

$c_{\text{Cu}}$  = nombre d'atomes-milligrammes de *cuivre* adsorbé.

$C_{\text{Cu}}$  = nombre d'atomes-milligrammes par litre de cuivre en solution à l'équilibre <sup>(4)</sup>.

<sup>(1)</sup> *Loc. cit.*, p. 387.

<sup>(2)</sup> Cette quantité constante de manganèse correspond aux 230 mg. indiqués plus haut. Elle est transformée comme on l'a vu en bioxyde de manganèse qui sert de support d'adsorption pour les autres substances.

<sup>(3)</sup> On considère en général le rapport de cette quantité à la masse de l'adsorbant, soit le nombre d'atomes-milligrammes adsorbés par unités de masse. Nous porterons en ordonnées non pas une concentration, mais le nombre d'atomes-milligrammes adsorbés par la totalité de l'adsorbant. La masse d'adsorbant en présence de laquelle nous opérons restant toujours la même dans toutes les séries d'expériences — sauf indications contraires — notre représentation est dans ces conditions tout aussi rigoureuse. L'adsorption est en effet un phénomène de surface, la donnée la plus suggestive serait le nombre d'atomes-milligrammes fixés par unité de surface ; mais nous ne connaissons pas la grandeur de celle-ci.

<sup>(4)</sup> Dans la suite nous désignerons toujours par  $c_{\text{M}}$  le nombre d'atomes milligrammes de la substance M adsorbée et par  $C_{\text{M}}$  le nombre d'atomes milligrammes de la même substance en solution à l'équilibre.

| Concentrations<br>du fer<br>en at.-mg./lit. | $c_{Fe}$ | $C_{Fe}$ |
|---------------------------------------------|----------|----------|
| 0,87                                        | 0,8      | 0,07     |
| 1,14                                        | 0,93     | 0,21     |
| 2,18                                        | 1,23     | 0,95     |
| 4,37                                        | 1,57     | 2,80     |
| 10,94                                       | 2,44     | 8,60     |
| 43,77                                       | 4,18     | 39,59    |
| 89,60                                       | 5,34     | 84,26    |

TABLEAU II (1)

Concentrations initiales en atomes-milligrammes par litre :

$$[Mn] = 10,54$$

$$[Cu] = 7,33$$

$$[Fe] \text{ variable}$$

| Concentrations<br>initiales du fer<br>en at.-mg./lit. | $c_{Fe}$ | $C_{Fe}$ | $c_{Cu}$ | $C_{Cu}$ | $\text{Log } \frac{\gamma_{Fe}}{\gamma_{Cu}}$ | $\text{Log } \frac{C_{Fe}}{C_{Cu}}$ |
|-------------------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|-----------------------------------------------|-------------------------------------|
| 0                                                     | 0        | 0        | 0,62     | 6,71     | —                                             | —                                   |
| 0,42                                                  | 0,40     | 0,02     | 0,38     | 6,95     | 0,025                                         | 3,557                               |
| 0,85                                                  | 0,72     | 0,13     | 0,23     | 7,10     | 0,477                                         | 2,372                               |
| 1,14                                                  | 0,87     | 0,27     | 0,17     | 7,16     | 0,691                                         | 2,606                               |
| 2,12                                                  | 1,20     | 0,92     | 0,13     | 7,20     | 0,966                                         | 1,104                               |
| 4,25                                                  | 1,68     | 2,57     | 0,07     | 7,26     | 1,350                                         | 1,549                               |
| 8,50                                                  | 2,26     | 6,24     | 0,03     | 7,30     | 1,812                                         | 1,932                               |
| 10,94                                                 | 2,4      | 8,54     | 0,03     | 7,30     | 1,940                                         | 0,067                               |
| 21,25                                                 | 3,13     | 18,11    | 0,02     | 7,31     | 2,291                                         | 0,394                               |
| 44,8                                                  | 4,1      | 40,7     | »        | »        | »                                             | »                                   |
| 89,6                                                  | 5,44     | 84,2     | »        | »        | »                                             | »                                   |

(1) On trouvera l'explication des deux dernières colonnes des tableaux II, III et IV à la fin du paragraphe.

TABLEAU III

Concentrations initiales en atomes-milligrammes par litre :

[Mn] = 10,54

[Cu] = 18,33

[Fe] variable

| Concentrations<br>initiales du fer<br>en at.-mg./lit. | $c_{Fe}$ | $C_{Fe}$ | $c_{Cu}$ | $C_{Cu}$ | $\text{Log } \frac{\gamma_{Fe}}{\gamma_{Cu}}$ | $\text{Log } \frac{C_{Fe}}{C_{Cu}}$ |
|-------------------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|-----------------------------------------------|-------------------------------------|
| 0                                                     | 0        | 0        | 1,04     | 17,29    | —                                             | —                                   |
| 0,08                                                  | 0,08     | »        | 0,89     | 17,44    | —                                             | —                                   |
| 0,21                                                  | 0,21     | »        | 0,68     | 17,65    | —                                             | —                                   |
| 0,425                                                 | 0,38     | 0,04     | 0,60     | 17,73    | 1,804                                         | 3,396                               |
| 0,85                                                  | 0,65     | 0,20     | 0,40     | 17,93    | 0,196                                         | 2,057                               |
| 1,06                                                  | 0,75     | 0,30     | 0,36     | 17,97    | 0,323                                         | 2,230                               |
| 2,12                                                  | 1,10     | 1,02     | 0,22     | 18,11    | 0,689                                         | 2,752                               |
| 3,18                                                  | 1,39     | 1,79     | 0,20     | 18,13    | 0,820                                         | 2,996                               |
| 4,25                                                  | 1,59     | 2,71     | 0,15     | 18,18    | 0,939                                         | 1,174                               |
| 5,47                                                  | 1,70     | 3,77     | 0,15     | 18,18    | 1,057                                         | 1,321                               |
| 6,56                                                  | 1,81     | 4,75     | 0,12     | 18,21    | 1,186                                         | 1,415                               |
| 8,75                                                  | 2,17     | 6,59     | 0,10     | 18,23    | 1,345                                         | 1,558                               |
| 10,94                                                 | 2,31     | 8,64     | 0,09     | 18,24    | 1,408                                         | 1,675                               |
| 21,26                                                 | 3,18     | 18,07    | 0,03     | 18,30    | 1,950                                         | 1,995                               |
| 42,52                                                 | 4,27     | 38,25    | 0,02     | 18,31    | 2,232                                         | 0,319                               |
| 85,00                                                 | 5,29     | 79,71    | < 0,01   | 18,33    | 2,745                                         | 0,641                               |

TABLEAU IV

Concentrations initiales en atomes-milligrammes par litre :

[Mn] = 10,54

[Cu] = 36,65

[Fe] variable

| Concentrations<br>initiales du fer<br>en at.-mg./lit. | $c_{Fe}$ | $C_{Fe}$ | $c_{Cu}$ | $C_{Cu}$ | $\text{Log } \frac{\gamma_{Fe}}{\gamma_{Cu}}$ | $\text{Log } \frac{C_{Fe}}{C_{Cu}}$ |
|-------------------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|-----------------------------------------------|-------------------------------------|
| 0                                                     | 0        | 0        | 1,15     | 35,50    | —                                             | —                                   |
| 0,21                                                  | 0,19     | 0,02     | 0,94     | 35,71    | —                                             | —                                   |
| 0,425                                                 | 0,34     | 0,09     | 0,78     | 35,87    | 1,632                                         | 3,395                               |
| 1,06                                                  | 0,71     | 0,35     | 0,60     | 36,05    | 0,002                                         | 3,990                               |
| 2,125                                                 | 1,07     | 1,06     | 0,35     | 36,30    | 0,490                                         | 2,464                               |
| 3,18                                                  | 1,33     | 1,85     | 0,32     | 36,33    | 0,616                                         | 2,709                               |
| 4,25                                                  | 1,61     | 2,64     | 0,25     | 36,40    | 0,810                                         | 2,860                               |
| 8,50                                                  | 2,19     | 6,31     | 0,105    | 36,47    | 1,126                                         | 1,238                               |
| 21,25                                                 | 3,31     | 17,94    | 0,07     | 36,58    | 1,715                                         | 1,688                               |
| 42,50                                                 | 4,24     | 38,26    | 0,02     | 36,63    | 2,299                                         | 0,022                               |

**Cuivre ou nickel** ADSORBÉ EN FONCTION DU FER EN SOLUTION  
A L'ÉQUILIBRE, POUR DIVERSES CONCENTRATIONS INITIALES DU  
CUIVRE EN SOLUTION.

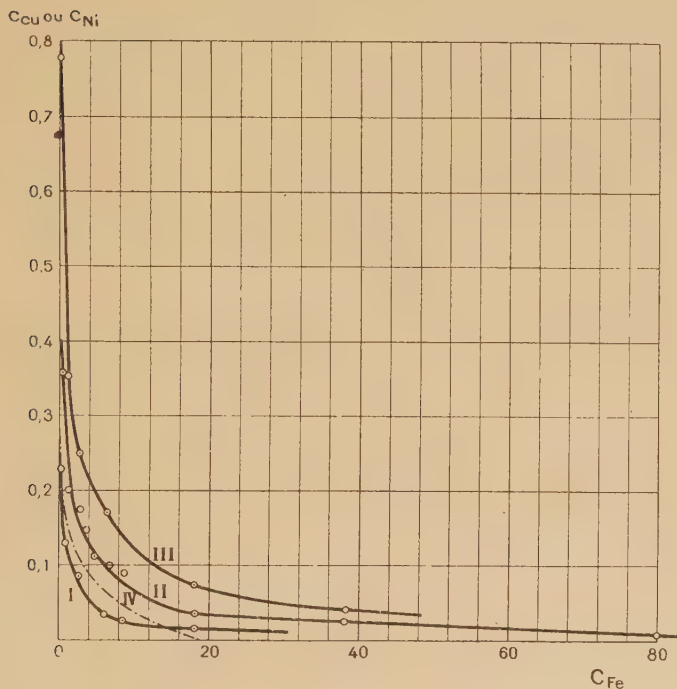


Fig. 1.

— Courbes relatives au système cuivre-fer.

- - - Courbes relatives au système nickel-fer.

Concentration initiale du cuivre en solution :

Courbe I. 7,33 at.-mg./lit.

Courbe II. 18,33 at.-mg./lit.

Courbe III. 36,65 at.-mg./lit.

Concentration initiale du nickel en solution :

Courbe IV. 22,18 at.-mg./lit.

Adsorbant : 10,54 mol.-mg. de bioxyde de manganèse par litre de solution.

Avant d'envisager les résultats dans leur ensemble, nous exposerons les remarques relatives à l'adsorption de chacun des constituants.

1<sup>o</sup> *Résultats relatifs à l'adsorption du cuivre.* — Il ressort de l'examen des nombres qu'il est permis dans chaque tableau de considérer comme constante la concentration à l'équilibre du sel de cuivre dans la phase liquide. Dans ces conditions, les quantités de *cuivre* adsorbé dépendent de la concentration en fer de la solution (fig. 1) et corrélativement de la quantité de *fer* adsorbé.

Le *cuivre* fixé sur le précipité diminue d'abord très rapidement avec les premières portions de *fer* adsorbé, puis demeure approximativement constant : A une variation d'adsorption de 3 at.-mg. de *fer* ne correspond qu'une désorption de 0,1 at.-mg. de *cuivre*.

Ces résultats concordent dans leur ensemble avec ceux déjà trouvés par M. Geloso concernant la relation entre le *fer*, le *cuivre* ou le *nickel* adsorbé et le  $Mn^{II}$  qui reste fixé à la surface de l'adsorbant. Celui-ci obéit à une loi tout à fait analogue : il diminue tout d'abord très rapidement quand les premières portions de fer, de cuivre, ou de nickel, vont en croissant, puis sa variation devient de plus en plus lente. Pour qu'elle soit alors pratiquement sensible, il faut provoquer une variation relativement beaucoup plus grande de l'adsorption des autres métaux. Les nouveaux résultats relatifs à l'adsorption simultanée constituent donc une preuve de plus en faveur de l'interprétation donnée par M. Geloso, d'après laquelle, le  $Mn^{II}$  est « adsorbé » à la surface du granule.

2<sup>o</sup> *Résultats relatifs à l'adsorption du fer.* — D'une façon générale, les courbes représentatives du *fer* adsorbé en fonction du fer restant en solution présentent l'allure des

---

(<sup>1</sup>) *Loc. cit.*, t. VI, p. 388.

courbes types d'adsorption. Leur étude révèle en particulier, pour les concentrations relativement élevées, cette sorte de saturation du précipité caractéristique du phénomène. Transposées en coordonnées logarithmiques ( $\text{Log } c_{\text{Fe}} = f(\text{Log } C_{\text{Fe}})$ )

**Fer ADSORBÉ EN FONCTION DU FER EN SOLUTION A L'ÉQUILIBRE**  
POUR DIVERSES CONCENTRATIONS DU CUIVRE EN SOLUTION

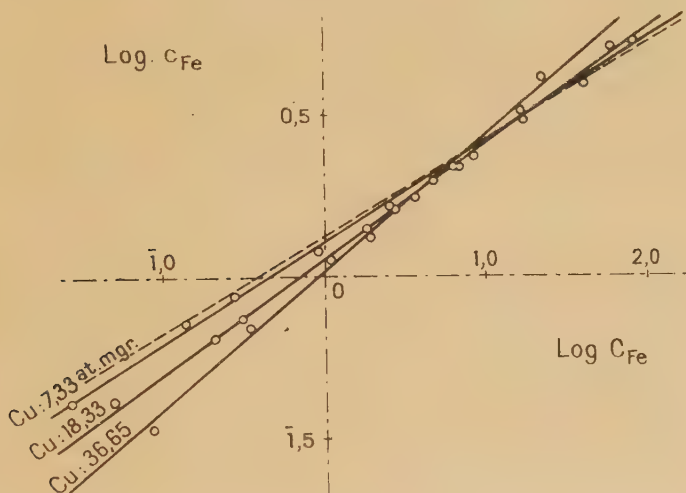


Fig. 2.

Adsorbant : 10,54 mol.-mgr. de bioxyde de manganèse pour un litre de solution.

elles deviennent des droites obéissant à la formule de Freundlich <sup>(1)</sup> dans les limites de concentrations entre lesquelles nous avons opéré. Donc, quelle que soit la concentration du cuivre, la loi d'adsorption du *fer* reste de même forme.

Les droites correspondant à chacune des séries étudiées sont portées sur un même diagramme (fig. 2). On remarquera qu'elles se rapprochent de plus en plus de la droite

(<sup>1</sup>) *Zeit. für phys. Chem.*, 57, p. 385 (1907).

indiquée en pointillé, à mesure que décroît la quantité de cuivre en solution. Cette droite représente l'adsorption du *fer* en l'absence de cuivre, toutes autres conditions maintenues rigoureusement les mêmes.

Cette dernière substance n'exercerait donc une influence *pratiquement* sensible sur l'adsorption du *fer* qu'à condition d'être introduite sous une concentration minima de quelques atomes-milligrammes par litre.

De plus, les droites représentatives coupent celle de l'adsorption simple du *fer*. Il en résulte, que dans des solutions pour lesquelles le rapport  $\frac{(\text{Fe})}{(\text{Cu})}$  est relativement faible, le *fer* est d'autant moins adsorbé que la concentration du cuivre est plus grande. Au contraire, dans des solutions pour lesquelles ce rapport est relativement élevé, la présence du cuivre semble favoriser la condensation du *fer* sur le précipité.

*Pour chaque concentration en cuivre, il existe donc un point singulier que nous appellerons point critique en deçà duquel l'adsorption du fer est entravée, favorisée par contre au delà.* Au point singulier même, la présence du cuivre ne joue aucun rôle. Enfin, la position de ce point sur l'isotherme d'adsorption simple du *fer* dépend de la concentration en sel de cuivre.

C. Wagner <sup>(1)</sup> avait déjà montré que, dans l'adsorption du phénol et de l'aniline à la surface de séparation eau-air, « pour un rapport convenablement choisi des concentrations, il y a d'autant plus de phénol fixé que la quantité d'aniline adsorbée simultanément est grande, et inversement l'adsorption d'aniline est accrue par l'adsorption simultanée de phénol <sup>(2)</sup> ».

H. B. Weiser <sup>(3)</sup> étudiant la coagulation de divers sols par

<sup>(1)</sup> *Zeit. phys. Ch.*, 143 (A) (1929), 389.

<sup>(2)</sup> Il en est de même de l'adsorption de la pyridine en solution éthylique par le charbon : elle se trouve favorisée par l'acide salicylique.

<sup>(3)</sup> *Jour. Phys. Chem.*, 28 (1924), 233.

des mélanges d'électrolytes a noté l'influence de la concentration de l'un d'entre eux sur l'adsorption de l'autre <sup>(1)</sup>.

D'après N. A. Jajnik et T. C. Rana <sup>(2)</sup>, dans un mélange de deux substances ayant un ion commun, l'adsorption de l'une d'entre elles est accrue par la présence de l'autre.

Enfin, G. Rossini et A. Basini <sup>(3)</sup> ont montré qu'après adsorption du rouge Congo, le charbon serait moins actif vis-à-vis de certains colorants et plus actif vis-à-vis d'autres.

*Essais d'interprétation.* — Certains auteurs expliquent la diminution d'adsorption d'une substance dans un mélange par la formation d'un ion complexe. Ainsi, le sublimé est fortement adsorbé par le charbon en particulier, et son adsorption est très diminuée par la présence de chlorures, les anions complexes  $\text{HgCl}^{3'}$ ,  $\text{HgCl}^{4'}$  étant beaucoup moins adsorbés que le sublimé pur <sup>(4)</sup> <sup>(5)</sup>.

Si l'adsorbé est sous forme colloïdale, on rencontre de très nombreux cas où l'adsorption se trouve augmentée. Ainsi, l'adsorption du rouge Congo par le papier filtre est favorisée par les sels neutres, même par les sels tels que le chlorure de sodium qui ne donne aucun sel insoluble avec le rouge Congo. Or, le rouge Congo forme une solution colloïdale en présence de chlorure de sodium et ne forme une solution vraie qu'en absence de tout sel <sup>(6)</sup>.

D'autre part, les agents peptisants semblent s'opposer à l'adsorption tandis que les agents flocculants en quantité insuffisante pour provoquer la coagulation favorisent au contraire l'adsorption d'un colloïde <sup>(7)</sup>. Ceci a lieu jusqu'au

---

<sup>(1)</sup> Oxyde de chrome coagulé par des mélanges de chlorure et d'oxalate de potassium; sulfure d'arsenic coagulé par des mélanges de chlorures de lithium et de baryum.

<sup>(2)</sup> *Jour. Phys. Chem.*, 28 (1924), 267.

<sup>(3)</sup> *Ann. di Chim. Appl.*, 16 (1926), 306-313.

<sup>(4)</sup> P. RONA et L. MICHAELIS, *Bioch. Zeit.*, 97 (1919), 94 et suiv.

<sup>(5)</sup> Les biologistes ont noté que son action virulente est diminuée dans les mêmes proportions.

<sup>(6)</sup> Voir L. MICHAELIS, *The effects of ions in colloidal systems*, Baltimore (1925), p. 15.

<sup>(7)</sup> H. PICTON et E. LINDER, Sur la dégradation des sols de sulfure d'arsenic par le chlorure de sodium, *Jour. Chem. Soc.*, 73 (1895).

seuil de floculation mais au delà de ce point ils agissent en sens opposé (<sup>1</sup> à <sup>6</sup>). La quantité de colloïde adsorbé passe donc par un maximum si la concentration de l'agent floculant dépasse sa valeur de coagulation. Ce fait a été observé par L. Pelet-Jolivet (<sup>7</sup>), F. Auerbach (<sup>8</sup>), J. Endler (<sup>9</sup>) et T. R. Briggs (<sup>1</sup>).

Dans l'hypothèse où seuls sont adsorbés les hydroxydes colloïdaux résultant de l'hydrolyse des électrolytes — ce qui semble nettement établi (<sup>10</sup>) — nous devons envisager, d'après ce qui vient d'être dit, une action réciproque des deux colloïdes résultant du mélange binaire. *Suivant les proportions relatives des constituants du mélange, l'adsorption de l'un d'eux se trouvera entravée ou favorisée au contraire, selon que la stabilité du sol correspondant sera accrue ou diminuée par la présence de l'autre.*

#### ADSORPTION DU *cuivre* POUR DIVERSES CONCENTRATIONS CONSTANTES DU FER EN SOLUTION A L'ÉQUILIBRE

Le réseau de courbes de la figure 1 permet, par interpolation, de construire les courbes représentant à l'équilibre le *cuivre* adsorbé en fonction du *cuivre* restant en solution, pour des concentrations *constantes* en sel ferrique à l'équilibre, problème inverse de celui que nous venons de traiter.

Pour une valeur arbitrairement choisie de la concentration  $C_{Fe}$  du fer en solution à l'équilibre on obtient trois points

(<sup>1</sup>) T. R. BRIGGS, *Journ. Phys. Chem.*, 28 (1924) 369.

(<sup>2</sup>) W. BILTZ, *Ber.*, 37 (1904), 1766 ; *Zeit. Elektroch.*, 10 (1904), 937.

(<sup>3</sup>) W. REINDERS, *Koll. Zeit.*, 13 (1913), 235.

(<sup>4</sup>) E. ABDERHALDEN et A. FODOR, *Koll. Zeit.*, 27 (1920), 49.

(<sup>5</sup>) H. PALME, *Zeit. physiol. Ch.*, 92 (1914), 177.

(<sup>6</sup>) SANIN, *Zeit. farben. ind.*, 9 (1910), 49. On peut trouver le résumé des mémoires (<sup>1</sup> à <sup>6</sup>) dans le travail de T. R. Briggs (<sup>1</sup>).

(<sup>7</sup>) *Koll. Zeit.*, 5 (1909), 235.

(<sup>8</sup>) *Koll. Zeit.*, 19 (1921), 190 ; 30 (1922), 166.

(<sup>9</sup>) *Bioch. Zeit.*, 42 (1912), 440.

(<sup>10</sup>) M. GELOSO, *loc. cit.*, p. 417.

correspondant aux valeurs  $c_{\text{Cu}}$  du *cuivre* adsorbé (Nous avons choisi les valeurs voisines des points expérimentaux, afin de diminuer l'erreur de lecture sur les courbes). De la quantité de cuivre introduite à l'origine, il est facile de déduire par différence les concentrations  $C_{\text{Cu}}$  du cuivre restant en solution.

Les résultats sont consignés dans le tableau V (fig. 3).

TABLEAU V

| Fer restant<br>en solution<br>en at.-mg./lit. | $c_{\text{Cu}}$ | $C_{\text{Cu}}$ |
|-----------------------------------------------|-----------------|-----------------|
| 0,13                                          | 0,23            | 7,10            |
| »                                             | 0,45            | 17,85           |
| »                                             | 0,73            | 35,91           |
| 1,02                                          | 0,12            | 7,21            |
| »                                             | 0,22            | 18,11           |
| »                                             | 0,36            | 36,29           |
| 2,50                                          | 0,08            | 7,26            |
| »                                             | 0,16            | 18,15           |
| »                                             | 0,26            | 36,39           |
| 4,0                                           | 0,05            | 7,27            |
| »                                             | 0,13            | 18,17           |
| »                                             | 0,21            | 36,44           |
| 6,38                                          | 0,015           | 7,31            |
| »                                             | 0,035           | 18,29           |
| »                                             | 0,069           | 36,58           |
| 22                                            | 0,014           | 7,32            |
| »                                             | 0,030           | 18,3            |
| »                                             | 0,058           | 36,59           |

Comme on pouvait s'y attendre, ces points se répartissent sur des droites dans le système de coordonnées logarithmiques adopté. Comme d'autre part, les quantités adsorbées diminuent à mesure que croît la quantité de fer présent, les points considérés se trouvent en deçà des points de rencontre de ces droites, en supposant qu'elles se coupent.

**CUIVRE ADSORBÉ EN FONCTION DU CUIVRE EN SOLUTION POUR  
DIVERSES CONCENTRATIONS **constantes** DU FER EN SOLUTION À  
l'équilibre.**

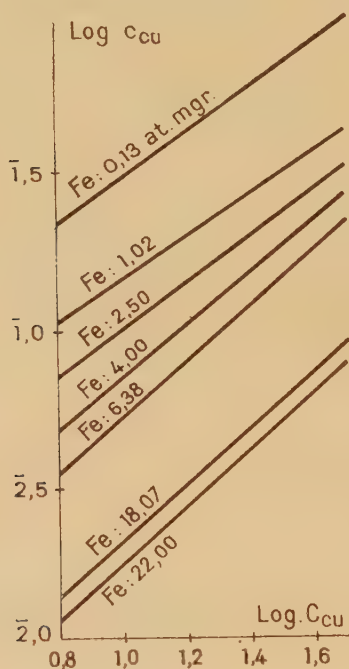


Fig. 3.

Adsorbant : 10,54 mol.-mg. de bioxyde de manganèse  
pour un litre de solution.

Sans vouloir généraliser encore, il ressort nettement de ces résultats, que dans l'adsorption simultanée d'un système binaire, la formule qui exprime la loi de répartition d'une seule des substances entre la phase liquide et la surface solide est de même forme que celle qui traduit l'adsorption simple de cette même substance en l'absence de l'autre constituant. La présence de ce second constituant provoque seulement une variation des coefficients de cette formule.

*Autre représentation graphique.* — Nous avons cherché à réaliser une représentation graphique du phénomène dans son ensemble, en considérant les rapports des concentrations dans chacune des phases.

Nous désignerons par  $\gamma_{\text{Fe}}$  et  $\gamma_{\text{Cu}}$  le nombre d'atomes-milligrammes de substance adsorbée par atome-milligramme du solide total :

$$\gamma_{\text{Fe}} = \frac{c_{\text{Fe}}}{c_{\text{Fe}} + c_{\text{Cu}} + c_{\text{Mn}}} \quad \gamma_{\text{Cu}} = \frac{c_{\text{Cu}}}{c_{\text{Fe}} + c_{\text{Cu}} + c_{\text{Mn}}} ;$$

par  $C_{\text{Fe}}$  et  $C_{\text{Cu}}$  les nombres d'atomes-milligrammes par litre de fer ou de cuivre dans la phase liquide à l'équilibre.

En portant en abscisses  $\text{Log } \frac{C_{\text{Fe}}}{C_{\text{Cu}}}$  et en ordonnées  $\text{Log } \frac{\gamma_{\text{Fe}}}{\gamma_{\text{Cu}}}$ , on constate que le phénomène peut être représenté par un couple de droites (1) vérifiant chacune la formule empirique

$$\frac{\gamma_{\text{Fe}}}{\gamma_{\text{Cu}}} = K \left[ \frac{C_{\text{Fe}}}{C_{\text{Cu}}} \right]^m$$

généralisation de celle de Freundlich (Fig. 4, tableaux II, III, IV).

Il y a lieu de noter dans ces courbes deux régions bien distinctes. Pour des concentrations dans la liqueur dont le rapport est inférieur à une certaine valeur, légèrement variable d'une courbe à l'autre, mais voisine de  $\frac{1}{4}$ , le rapport des concentrations dans la phase solide augmente moins vite que dans la phase liquide. C'est le contraire, pour des concentrations dont le rapport est supérieur à cette valeur.

Ces brusques changements de pente se produisent dans une région correspondant à peu près à celle où les droites de la figure 2 passent par leurs *points critiques*.

---

(1) Nous désignerons ainsi l'ensemble de deux segments de droites consécutifs (Voir fig. 4).

## SYSTÈME CUIVRE-FER

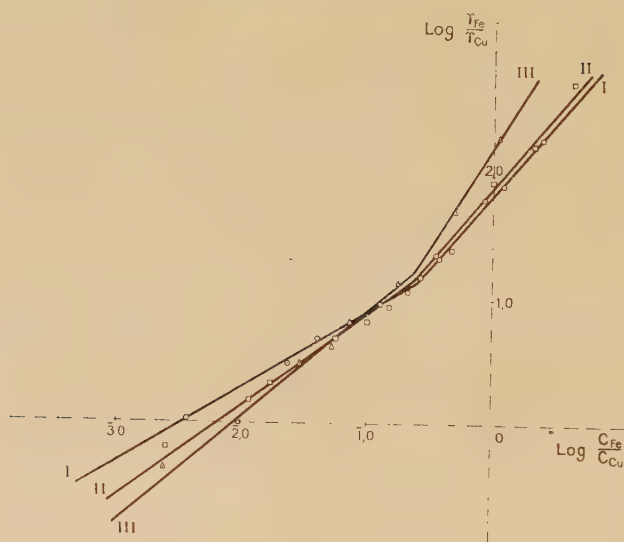


Fig. 4.

$$\gamma_{\text{Fe}} = \frac{c_{\text{Fe}}}{c_{\text{Fe}} + c_{\text{Cu}} + c_{\text{Mn}}}$$

$$\gamma_{\text{Cu}} = \frac{c_{\text{Cu}}}{c_{\text{Cu}} + c_{\text{F}} + c_{\text{Mn}}}$$

Concentrations initiales :

|              |   |                                           |
|--------------|---|-------------------------------------------|
| Courbe I :   | ○ | 7,33 at.-mg./lit. de cuivre en solution.  |
| Courbe II :  | □ | 18,33 at.-mg./lit. de cuivre en solution. |
| Courbe III : | △ | 36,65 at.-mg./lit. de cuivre en solution. |

## B. — Système nickel-fer.

Nous avons suivi les mêmes techniques que dans le cas du système cuivre-fer.

Les mêmes raisons nous ont conduits à maintenir constante la concentration en sel de nickel, et à faire varier les conditions du milieu à l'aide du sel de fer.

Le processus analytique est ici le suivant : on dissout le

bioxyde de manganèse contenant le fer et le nickel. Dans la solution chlorhydrique à 5 o/o on précipite le fer au moyen du cupferron. On calcine le précipité et on pèse  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ . La liqueur filtrée est additionnée d'une certaine quantité (30  $\text{cm}^3$  dans notre cas) d'une solution saturée d'acétate d'ammonium, puis de 1 ou 2  $\text{cm}^3$  d'une solution alcoolique à 10 o/o de diméthylglyoxime. On verse ensuite de l'ammoniaque jusqu'à début de précipitation de l'oxime de nickel, puis on complète la quantité de diméthylglyoxime à cinq fois le poids présumé du nickel. On achève la précipitation en rendant la liqueur franchement ammoniacale (10  $\text{cm}^3$   $\text{NH}^+\text{OH}$ ). On porte à la température d'ébullition et on recueille sur un filtre double.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant.

TABLEAU VI <sup>(1)</sup>

Concentrations initiales en atomes-milligrammes par litre :

$$[\text{Mn}] = 10,45$$

$$[\text{Ni}] = 22,18$$

$$[\text{Fe}] \text{ variable}$$

| Concentrations initiales du fer en at.-mg./lit. | $c_{\text{Fe}}$ | $C_{\text{Fe}}$ | $c_{\text{Ni}}$ | $C_{\text{Ni}}$ | $\text{Log } \frac{\gamma_{\text{Fe}}}{\gamma_{\text{Ni}}}$ | $\text{Log } \frac{C_{\text{Fe}}}{C_{\text{Ni}}}$ |
|-------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 0,224                                           | 0,218           | 0,016           | 0,48            | 21,71           | 1,662                                                       | 4,867                                             |
| 0,45                                            | 0,385           | 0,06            | 0,37            | 21,81           | 0,014                                                       | 3,455                                             |
| 1,12                                            | 0,73            | 0,39            | 0,29            | 21,88           | 0,392                                                       | 2,247                                             |
| 2,24                                            | 1,11            | 1,13            | 0,19            | 21,98           | 0,756                                                       | 2,713                                             |
| 3,36                                            | 1,38            | 1,98            | 0,16            | 22,02           | 0,926                                                       | 2,954                                             |
| 4,47                                            | 1,6             | 2,87            | 0,13            | 22,05           | 1,094                                                       | 1,165                                             |
| 6,71                                            | 1,945           | 4,76            | 0,09            | 22,09           | 1,331                                                       | 1,335                                             |
| 8,97                                            | 2,205           | 6,77            | 0,06            | 22,13           | 1,638                                                       | 1,487                                             |
| 22,4                                            | 3,44            | 18,96           | »               | »               | »                                                           | »                                                 |

(<sup>1</sup>) Voir note (<sup>4</sup>) p. 26.

1<sup>o</sup> Résultats relatifs à l'adsorption du nickel.

Nous pouvons considérer comme constante, la concentration à l'équilibre du sel de nickel dans la phase liquide, sa variation étant inférieure à 2 o/o. La quantité de *nickel* fixé sur le précipité diminue très rapidement avec les concentrations croissantes en sel de fer, et devient négligeable dès que l'on atteint une vingtaine d'atomes-milligrammes de fer en solution, alors que dans le système précédent il en fallait 80 pour produire le même effet sur l'adsorption du *cuivre* (fig. 1).

**Fer** ADSORBÉ EN FONCTION DU FER EN SOLUTION  
POUR UNE CONCENTRATION CONSTANTE DU NICKEL EN SOLUTION

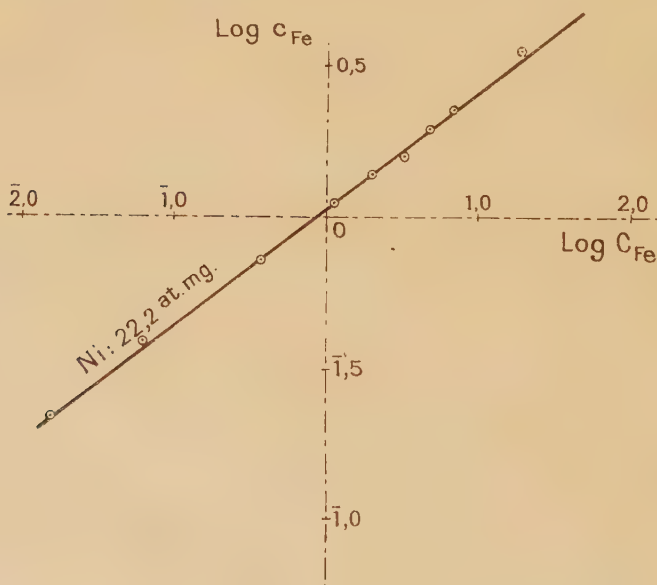


Fig. 5.

Adsorbant : 10,54 mol.-mg. de bioxyde de manganèse  
pour un litre de solution.

## SYSTÈME NICKEL-FER

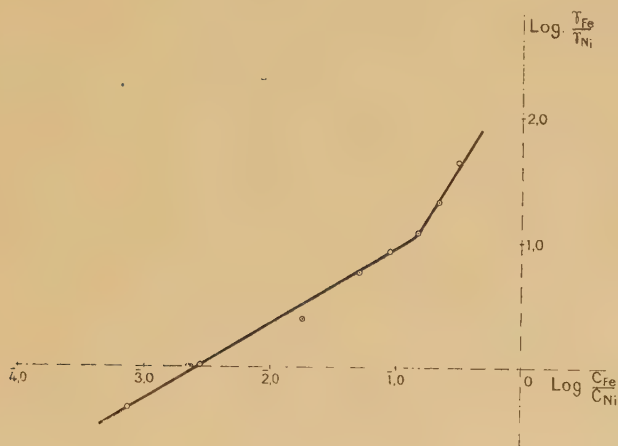


Fig. 6.

$$\gamma_{Fe} = \frac{c_{Fe}}{c_{Fe} + c_{Ni} + c_{Mn}}$$

$$\gamma_{Ni} = \frac{c_{Ni}}{c_{Ni} + c_{Fe} + c_{Mn}}$$

Concentration initiale : 22,18 at.-mg./lit. de nickel en solution.

## 2° Résultats relatifs à l'adsorption du fer.

La loi d'adsorption du *fer* ne se trouve pas non plus modifiée dans sa forme par la présence du nickel. En coordonnées logarithmiques elle est figurée par une droite obéissant à la formule de Freundlich (fig. 5).

La représentation du phénomène dans son ensemble conduit encore à un couple de droites <sup>(1)</sup> (fig. 6) indiquant l'existence probable d'un *point critique*.

L'action du nickel sur l'adsorption du *fer* apparaît en tous points analogue à celle du cuivre. Nous n'avons pas jugé utile de faire varier la concentration du sel de nickel, cette étude ne semblant devoir rien rapporter de nouveau, qui n'ait été signalé dans le cas du système cuivre-fer.

(<sup>1</sup>) Voir note (<sup>1</sup>) p. 37.

## C. — Système nickel-cuivre.

Toujours guidés par la même remarque, que le *cuivre* est relativement plus adsorbé que le *nickel*, nous avons choisi la concentration du cuivre de la solution comme facteur variable, tout en maintenant constante la concentration du nickel.

*Méthode analytique.* — Le matériel adsorbant est amené en solution chlorhydrique à 5 o/o et traité à chaud par l'hydrogène sulfuré. Le cuivre est ensuite dosé par électrolyse. La liqueur filtrée est évaporée partiellement de manière à chasser complètement l'hydrogène sulfuré, puis peroxydée par une goutte d'acide nitrique. Le nickel est alors précipité par la diméthylglyoxime comme dans le cas précédent.

Les données expérimentales sont consignées dans le tableau suivant :

TABLEAU VII (<sup>1</sup>)

Concentrations initiales en atomes-milligrammes par litre :

$$[\text{Mn}] = 10,54$$

$$[\text{Ni}] = 22,18$$

$$[\text{Cu}] \text{ variable}$$

| Concentrations<br>initiales<br>du cuivre<br>en at.-mg./lit. | $c_{\text{Cu}}$ | $C_{\text{Cu}}$ | $c_{\text{Ni}}$ | $C_{\text{Ni}}$ | $\text{Log } \frac{\gamma_{\text{Cu}}}{\gamma_{\text{Ni}}}$ | $\text{Log } \frac{C_{\text{Cu}}}{C_{\text{Ni}}}$ |
|-------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 1,96                                                        | 0,13            | 1,83            | 0,57            | 21,61           | 1,395                                                       | 2,926                                             |
| 3,91                                                        | 0,22            | 3,69            | 0,51            | 21,67           | 1,624                                                       | 1,231                                             |
| 7,83                                                        | 0,34            | 7,48            | 0,47            | 21,72           | 1,865                                                       | 1,536                                             |
| 19,56                                                       | 0,58            | 18,98           | 0,37            | 21,81           | 0,195                                                       | 1,940                                             |
| 39,135                                                      | 0,815           | 38,32           | 0,31            | 21,87           | 0,413                                                       | 0,246                                             |
| 157,5                                                       | 1,43            | 156,1           | 0,14            | 22,18           | 1,014                                                       | 0,851                                             |
| 234,8                                                       | 1,67            | 233,1           | 0,11            | 22,07           | 1,181                                                       | 1,025                                             |
| 354,8                                                       | 1,70            | 353,1           | 0,07            | 22,11           | 1,372                                                       | 1,204                                             |
| 473,1                                                       | 1,79            | 471,3           | 0,06            | 22,11           | 1,532                                                       | 1,329                                             |
| 709,6                                                       | 1,86            | 707,8           | 0,05            | 22,14           | 1,596                                                       | 1,504                                             |

(<sup>1</sup>) Voir note (<sup>4</sup>) p. 26.

*Résultats relatifs à l'adsorption du nickel.* — Il ressort de l'examen des nombres, que nous pouvons considérer comme constante la concentration à l'équilibre du sel de nickel, sa variation étant inférieure à 3 o/o. La quantité de *nickel* fixé sur le précipité diminue très lentement avec les concentra-

**Cuivre** ADSORBÉ EN FONCTION DU CUIVRE EN SOLUTION A L'ÉQUILIBRE POUR UNE CONCENTRATION DONNÉE DU NICKEL EN SOLUTION.

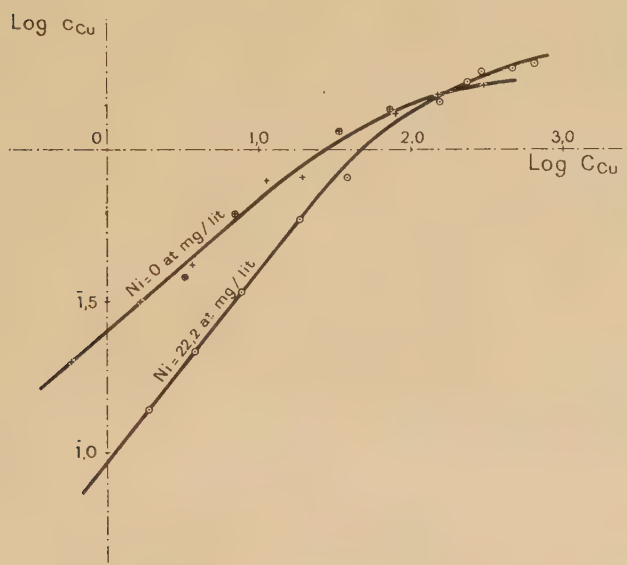


Fig 7.

+ Valeurs déterminées par M. Geloso.

Adsorbant 10,54 mol -mg. de bioxyde de manganèse pour un litre de solution

tions croissantes en sel de cuivre. Alors qu'à l'équilibre, la présence d'une vingtaine d'atomes-milligrammes de fer dans la phase liquide suffit à rendre négligeable la quantité de *nickel* adsorbé, celui-ci garde encore une valeur appréciable en présence de 700 atomes-milligrammes de cuivre, et ceci

pour une concentration identique de nickel en solution (22 atomes-mg./lit.).

*Résultats relatifs à l'adsorption du cuivre.* — La présence du nickel dans la solution ne change pas la loi d'adsorption du *cuivre*. Nous avons porté sur un même diagramme, la courbe représentative du *cuivre* adsorbé en présence de nickel, ainsi que la courbe d'adsorption du *cuivre* seul, courbe déjà donnée par M. Geloso, et dont nous avons également reproduit quelques points, afin de nous placer dans des conditions comparables (fig. 7). Le *point critique* se trouve donc rejeté vers la région des fortes concentrations en cuivre, voisines de la saturation.

En outre, si nous comparons les courbes d'adsorption du *cuivre* dans les systèmes nickel-cuivre et fer-cuivre, pour des concentrations identiques de nickel ou de fer en solution (22 at. mg./lit. environ), nous constatons que les pentes de ces courbes sont nettement différentes : l'adsorption du *cuivre* croît beaucoup plus vite en présence de fer ( $m = 0,88$ ) qu'en présence de nickel ( $m = 0,64$ ).

Du cuivre en solution se trouve donc en équilibre avec une quantité de *cuivre* adsorbé beaucoup plus grande en présence de nickel qu'en présence de fer.

On remarquera enfin que la courbe représentative :

$$\text{Log } \frac{\gamma_{\text{Cu}}}{\gamma_{\text{Ni}}} = f \left[ \text{Log } \frac{C_{\text{Cu}}}{C_{\text{Ni}}} \right]$$

appliquée au cas présent conduit à un couple de droites <sup>(1)</sup> faisant entre elles un angle voisin de 180°.

Le changement de pente bien moins net que dans les systèmes précédemment étudiés (Fe-Cu, Fe-Ni) se produit dans la région correspondant à peu près à celle où les courbes représentatives de l'adsorption du *cuivre* en présence du nickel coupe la courbe d'adsorption simple du *cuivre*, c'est-à-dire au *point critique* correspondant.

---

(1) Voir note (1) p. 37.

D. — Relations numériques entre les coefficients de la formule de Freundlich appliquée au cas des systèmes binaires.

Si nous considérons les diverses isothermes d'adsorption du *fer* obtenues au cours de l'étude du système cuivre-fer, nous constatons une variation continue de la pente et de l'ordonnée à l'origine de ces isothermes, quand dans la solution la concentration du cuivre va en croissant (Fig. 2).

Les valeurs  $c_{\text{Fe}}$  et  $C_{\text{Fe}}$  des concentrations du fer à l'équilibre, répondent dans certaines limites de concentrations à la formule

$$c_{\text{Fe}} = K_{\text{Fe}} \cdot C_{\text{Fe}}^{m_{\text{Fe}}},$$

$K_{\text{Fe}}$  et  $m_{\text{Fe}}$  étant des constantes spécifiques de l'adsorption du *fer* dans les conditions de milieu utilisées et qui, dans le cas du système binaire cuivre-fer sont fonction de la concentration du cuivre en solution.

Ce sont les variations de  $\text{Log } K_{\text{Fe}}$  (ordonnées à l'origine des isothermes d'adsorption) et de  $m_{\text{Fe}}$  (pente de ces isothermes) en fonction des concentrations  $C_{\text{Cu}}$  que nous allons maintenant envisager.

1° Variations de  $\text{Log } K_{\text{Fe}}$ .

Sur les isothermes d'adsorption de la fig. 2, nous pouvons relever les valeurs  $\text{Log } K_{\text{Fe}}$  des ordonnées à l'origine de chacune des droites et établir le tableau suivant :

|                                                     |       |       |       |
|-----------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| $\text{Log } C_{\text{Cu}} \cdot \cdot \cdot \cdot$ | 0,866 | 1,263 | 1,563 |
| $\text{Log } K_{\text{Fe}} \cdot \cdot \cdot \cdot$ | 0,105 | 0,055 | 0,02  |

VARIATIONS DU COEFFICIENT  $K$  DE LA FORMULE DE FREUNDLICH  
APPLIQUÉE A L'ADSORPTION DU FER DANS LE SYSTÈME CUIVRE-  
FER, EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DU CUIVRE EN SOLU-  
TION.

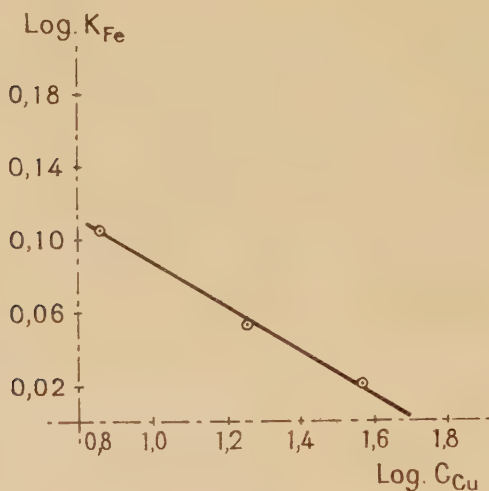


Fig. 8.

Si nous portons  $\text{Log } K_{Fe}$ , en ordonnées, et les valeurs correspondantes de  $\text{Log } C_{Cu}$  en abscisses, nous obtenons une droite (Fig. 8). Il existe donc entre ces valeurs une relation linéaire de la forme

$$\text{Log } K_{Fe} = \text{Log } A - B \text{ Log } C_{Cu},$$

qui conduit à :

$$K_{Fe} = AC_{Cu}^{-B},$$

avec :

$$A = 1,29,$$

$$B = -0,12.$$

Soit encore :

$$K_{Fe} = 1,29 C_{Cu}^{-0,12}$$

dans les conditions d'acidité et de température envisagées.

Cette droite peut être extrapolée dans une certaine limite, dans le sens des valeurs croissantes de  $\text{Log } C_{\text{Cu}}$ . Mais dans la région des faibles valeurs de  $\text{Log } C_{\text{Cu}}$ , la courbe doit s'infléchir pour devenir asymptote à la parallèle aux abscisses d'ordonnée 0,14, correspondant à la valeur de  $\text{Log } K_{\text{Fe}}$  pour  $C_{\text{Cu}} = 0$ .

### 2° Variations de $m_{\text{Fe}}$ .

Les isothermes de la figure 2 nous fournissent également le tableau de nombres suivant :

|                           |       |       |       |
|---------------------------|-------|-------|-------|
| $C_{\text{Cu}}$ . . . . . | 7,33  | 18,33 | 36,65 |
| $m_{\text{Fe}}$ . . . . . | 0,315 | 0,365 | 0,424 |

VARIATIONS DU COEFFICIENT  $m$  DE LA FORMULE DE FREUNDLICH APPLIQUÉE A L'ADSORPTION DU FER DANS LE SYSTÈME CUIVRE-FER, EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DU CUIVRE EN SOLUTION.

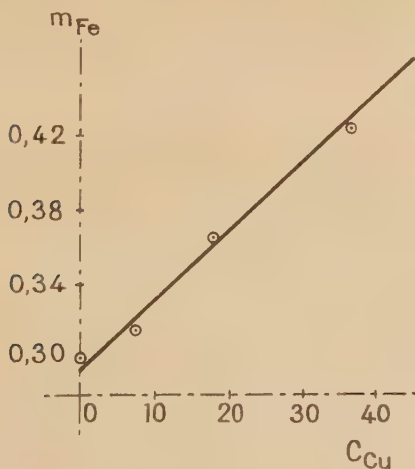


Fig. 9.

Si nous portons en ordonnées les valeurs de  $m_{\text{Fe}}$  et en abscisses les valeurs correspondantes de  $C_{\text{Cu}}$ , nous obtenons une droite (Fig. 9) qui répond à l'équation :

$$m_{\text{Fe}} = A_1 + B_1 C_{\text{Cu}},$$

avec :

$$\begin{aligned} A_1 &= 0,294, \\ B_1 &= 0,00475, \end{aligned}$$

d'où :

$$m_{\text{Fe}} = 0,29 + 0,00475 C_{\text{Cu}}$$

Cette droite n'a une signification réelle, que pour les valeurs positives des abscisses, et ne peut par conséquent être extrapolée que vers la région des fortes concentrations en cuivre.

Les expressions de  $K_{\text{Fe}}$  et de  $m_{\text{Fe}}$  permettent maintenant de construire toutes les isothermes de l'adsorption du *fer* en présence de cuivre, à condition toutefois de ne pas extrapoler au delà des concentrations de saturation de la surface. Pour ces concentrations, il est possible que les relations linéaires ne soient plus vérifiées, et que les courbes qui fournissent  $K_{\text{Fe}}$  et  $m_{\text{Fe}}$  admettent certaines asymptotes que nous n'avons pas déterminées dans cette étude.

..

Il est peut-être intéressant de comparer l'influence du cuivre et du nickel sur l'adsorption du *fer*. On constate qu'à molarité égale elle est sensiblement la même :

|                                   |                      |
|-----------------------------------|----------------------|
| Cu = 22 at.-mg./lit.              | Ni = 22 at.-mg./lit. |
| $\overline{K_{\text{Fe}}} = 1,11$ | $\overline{1,06}$    |
| $m_{\text{Fe}} = 0,38$            | 0,39                 |
| (Fig. 8 et 9)                     | expérimental         |

Il n'en est plus de même de l'influence du fer et du nickel sur l'adsorption du *cuivre* : 22 atomes-milligrammes de

nickel par litre imposent à la courbe représentative les caractéristiques suivantes :

$$K_{\text{Cu}} = 0,09, \quad m_{\text{Cu}} = 0,64.$$

Les mêmes valeurs seraient obtenues en présence de 0,04 at.-mg. de fer par litre, en solution, soit 600 fois moins environ.

C'est du reste l'ordre de grandeur de la différence entre l'adsorption du *fer* seul et celle du *nickel* seul par le bioxyde de manganèse dans les mêmes conditions d'acidité et de température (1).

\* \*

Nous pouvons étudier au même point de vue l'adsorption du *cuivre* dont on a calculé un grand nombre d'isothermes pour différentes concentrations du fer en solution *constante à l'équilibre*.

#### Variations de $\text{Log } K_{\text{Cu}}$ .

Nous sommes dans l'obligation de déterminer ces valeurs par extrapolation. On les trouvera condensées dans le tableau suivant :

|                             |       |       |       |       |       |      |       |       |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| $\text{Log } C_{\text{Fe}}$ | 1,583 | 1,478 | 1,343 | 1,258 | 1,146 | 1,0  | 0,806 | 0,602 |
| $\text{Log } K_{\text{Cu}}$ | 3,20  | 3,28  | 3,34  | 3,41  | 3,53  | 3,67 | 3,84  | 2,0   |

|                             |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\text{Log } C_{\text{Fe}}$ | 0,399 | 0,268 | 0,010 | 1,846 | 1,700 | 1,545 | 1,201 | 1,114 | 2,955 |
| $\text{Log } K_{\text{Cu}}$ | 2,18  | 2,31  | 2,40  | 2,50  | 2,58  | 2,67  | 2,74  | 2,80  | 2,82  |

Ces valeurs nous conduisent à la représentation de la figure 10.

(1) M. GELOSO, *loc. cit.*, p. 392.

Nous avons pu atteindre par le calcul, les valeurs très faibles de  $C_{Fe}$ , jusqu'à 0,13 at.-mg./lit. Ceci nous a permis de tracer la courbe dans la région où elle se rapproche de son asymptote, ce que nous n'avions pu faire dans le cas des

VARIATIONS DU COEFFICIENT  $K$  DE LA FORMULE DE FREUNDLICH APPLIQUÉE A L'ADSORPTION DU **cuivre** DANS LE SYSTÈME FER-CUIVRE, EN FONCTION DU FER EN SOLUTION **à l'équilibre**.

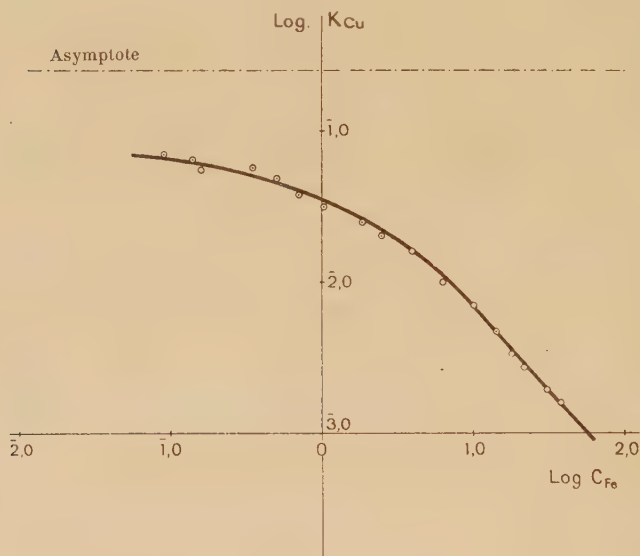


Fig. 10.

isothermes d'adsorption du *fer* (cuivre constant-fer variable) pour lequel la plus petite valeur de  $C_{Cu}$  étudiée était de 7 at.-mg./lit. Pour des valeurs de plus en plus faibles de  $C_{Fe}$ , la courbe doit tendre vers la valeur 1,39 correspondant à la valeur de  $\text{Log } K_{Cu}$  relative à l'isotherme d'adsorption du *cuivre* seul.

Nous sommes donc à même de déterminer les valeurs de

$\text{Log } K_{\text{Cu}}$  relatives à toutes les isothermes d'adsorption du cuivre en présence du fer.

Dans les limites de concentrations pour lesquelles la courbe de la figure 10 peut être assimilée à une droite, nous avons la relation numérique suivante :

$$\text{Log } K_{\text{Cu}} = \text{Log } A_1 + B_1 \text{ Log } C_{\text{Fe}},$$

avec :

$$A_1 = 0,0398 \quad \text{et} \quad B_1 = -0,92.$$

Ce qui conduit à :

$$K_{\text{Cu}} = 0,0398 C_{\text{Fe}}^{-0,92}.$$

La précision du graphique ne permet pas de formuler exactement la relation qui existe entre  $m_{\text{Cu}}$  et  $C_{\text{Fe}}$ , les variations de  $m_{\text{Cu}}$  étant trop faibles par rapport à celles de  $C_{\text{Fe}}$  (Fig. 3).

En résumé, chacun des constituants du système binaire influe sur l'adsorption de l'autre, quelle que soit sa valence. Cette adsorption est entravée ou favorisée, selon le rapport des concentrations à l'équilibre. La nature des constituants a un rôle certain.

## DEUXIÈME PARTIE

### ÉTUDE DE L'ADSORPTION DES SELS DE CUIVRE ET DE NICKEL EN SOLUTION AMMONIACALE PAR L'HYDROXYDE FERRIQUE ET ADSORPTION SIMULTANÉE DE CES DEUX SELS

#### CHAPITRE PREMIER

##### ADSORPTION D'UN SEUL SEL

Comme suite à l'étude précédente sur l'adsorption par le bioxyde de manganèse, il a paru intéressant de poursuivre les recherches avec une surface de nature différente. Nous avons choisi l'oxyde ferrique, et avons étudié l'adsorption des sels de cuivre ou de nickel en solution ammoniacale, chacun de ces sels étant pris isolément.

Une telle étude avait déjà été entreprise par E. Toporescu <sup>(1)</sup>. Les résultats donnés par cet auteur nous ont tout d'abord surpris : les courbes qu'il a obtenues ne présentant pas, dans le cas du nickel surtout, les caractéristiques des isothermes types de l'adsorption. Nous avons transcrit ses chiffres en coordonnées logarithmiques, dans le système adopté :

Logarithme de la concentration du *cuivre* ou du *nickel* dans l'adsorbant en ordonnées.

Logarithme de la concentration du *cuivre* ou du *nickel* dans la phase liquide à l'équilibre en abscisses.

---

(1) *Thèse Paris*, 1922.

Les valeurs ainsi calculées sont résumées dans les tableaux 9 et 10 (fig. 11).

E. Toporescu n'ayant pas mentionné le titre de la solution d'ammonique utilisée, nous l'avons supposée à 22° Bé..

D'autre part, nous avons considéré les poids donnés comme relatifs aux sels anhydres.

TABLEAU IX

Concentrations initiales :

$$[\text{Fe}] = 16,5 \text{ at. mg./lit.}$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = \text{environ } 1000 \text{ mol.-mg./lit.}$$

$$[\text{Cu}] \text{ variable.}$$

T = température ordinaire.

$c_{\text{Cu}}$  = nombre d'atomes-milligrammes de *cuivre* adsorbé <sup>(1)</sup>.

$C_{\text{Cu}}$  = nombre d'atomes-milligrammes par litre de *cuivre* en solution à l'équilibre d'adsorption.

|                           |       |       |       |       |       |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Log $c_{\text{Cu}}$ . . . | 0,278 | 0,468 | 0,536 | 0,639 | 0,792 |
| Log $C_{\text{Cu}}$ . . . | 0,935 | 1,259 | 1,422 | 1,491 | 1,785 |

TABLEAU X

Concentrations initiales :

$$[\text{Fe}] = 16,5 \text{ at.-mg./lit.}$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = \text{environ } 1000 \text{ mol.-mg./lit.}$$

$$[\text{Ni}] \text{ variable.}$$

T = température ordinaire.

$c_{\text{Ni}}$  = nombre d'atomes-milligrammes de *nickel* adsorbé <sup>(1)</sup>.

$C_{\text{Ni}}$  = nombre d'atomes-milligrammes par litre de *nickel* en solution à l'équilibre d'adsorption.

|                           |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Log $c_{\text{Ni}}$ . . . | 0,474 | 0,677 | 0,788 | 1,034 | 1,156 | 1,397 | 1,580 |
| Log $C_{\text{Ni}}$ . . . | 1,152 | 1,472 | 1,657 | 1,763 | 1,855 | 2,017 | 2,127 |

<sup>(1)</sup> Voir la note 2 p. 12.

L'isotherme d'adsorption du *nickel*, étudiée d'ailleurs pour un domaine de concentrations très étendu (de 17 à 170 at.-mg./lit.) est figurée par un couple de droites. Dans le cas du cuivre, où le domaine des concentrations exploré est beaucoup plus restreint, le phénomène se représente par

**Cuivre ou nickel** ADSORBÉ EN SOLUTIONS AMMONIACALES DE TITRE CONSTANT EN AMMONIAQUE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DU CUIVRE OU DU NICKEL EN SOLUTION A L'ÉQUILIBRE.

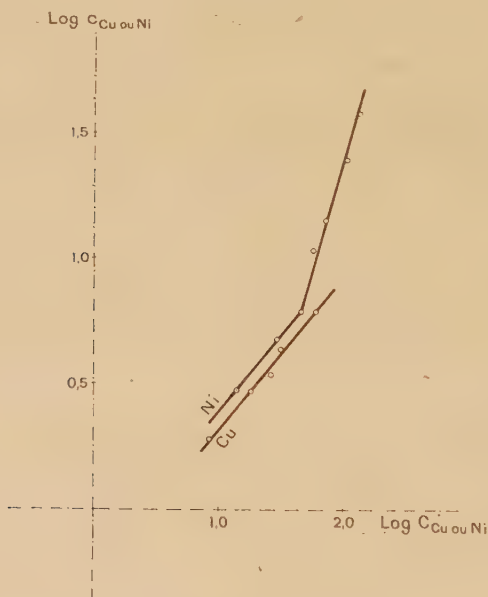


Fig. 11.

Courbes tracées d'après les données de E. Toporescu.  
 Adsorbant = 16,5 mol.-mg. de  $\text{Fe}(\text{OH})^3$  par litre de solution.  
 Ammoniaque = environ 1.000 mol.-mg./lit.

une seule droite. Il est intéressant de noter que cette droite est sensiblement parallèle à celle qui figure l'adsorption du *nickel* dans le même domaine de concentrations.

Ainsi, l'adsorption de *cuivre* n'aurait pas été poussée

jusqu'à la saturation de l'adsorbant. Dans le cas du nickel, au contraire, non seulement cette saturation semble ne pas exister, mais l'isotherme subit en outre une brusque augmentation de pente.

Nous avons essayé de reproduire ces expériences. Pour les fortes concentrations en sel de cuivre ou de nickel dans la phase liquide, la quantité d'ammoniaque utilisée s'est révélée nettement insuffisante pour maintenir en solution l'hydroxyde qui tend à précipiter. Il s'ensuit que les valeurs trop fortes trouvées par E. Toporescu (1) pourraient s'expliquer par une précipitation partielle du nickel sous forme d'hydroxyde.

Le problème qui se pose dans une étude systématique du phénomène est de déterminer l'influence de la concentration de l'ammoniaque, ce réactif étant susceptible non seulement de former des complexes avec les sels de cuivre et de nickel, mais encore de déplacer les divers équilibres possibles entre ces complexes et les ions qui y sont engagés. A cet effet, nous avons étudié l'adsorption du *cuivre* et du *nickel* :

A) à concentration initialement constante en ammoniaque, en fonction des concentrations du cuivre et du nickel ;

B) à concentration initialement constante en cuivre et en nickel, en fonction des concentrations de l'ammoniaque ;

C) à concentration variable en cuivre, en nickel, et en ammoniaque, en fonction des rapports :

$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{Cu}]} \quad \text{et :} \quad \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{Ni}]}$$

### *Technique expérimentale.*

Cette étude n'est réalisable qu'à condition d'introduire le sulfate de fer dans la solution déjà ammoniacale des sels de cuivre ou de nickel. En effet, par addition d'ammoniaque à une solution d'un de ces sels, on provoque la formation

---

(1) L'auteur signale jusqu'à 213 o/o en poids d'oxyde de nickel entraîné par l'oxyde de fer.

d'hydroxyde de cuivre ou de nickel, soluble seulement dans un excès de réactif. Si le sulfate de fer était introduit avant l'ammoniaque, l'oxyde de fer résultant pourrait entraîner, au cours de sa formation, des parcelles d'hydroxyde de cuivre ou de nickel qui seraient *englobées* mais non adsorbées. Par la suite, elles pourraient échapper à la redissolution par l'ammoniaque et conduire à des valeurs trop élevées de la concentration du *cuivre* ou du *nickel* dans l'adsorbant. D'autre part, l'oxyde de fer se formerait d'abord en présence de sel de cuivre ou de nickel, et, vers la fin de la précipitation, en présence de leurs complexes amminés. La nature de la phase liquide évoluerait donc constamment au cours de l'adsorption.

Nous avons opéré à la température de 22° C. pour éviter à la fois le départ d'ammoniaque en quantité quelconque, la décomposition de la liqueur cupro-ammoniacale, et l'hydrolyse du sel ferrique, que provoquerait certainement, pendant la préparation même des solutions, une température plus élevée.

**A. — Adsorption du *cuivre* ou du *nickel* par l'oxyde de fer précipité au sein d'une solution de concentration initialement constante en ammoniaque.**

Le mode opératoire a été le suivant : dans une fiole conique de 750 cm<sup>3</sup> on introduit à la température du laboratoire un volume  $V_1$  d'une solution titrée de sulfate de cuivre ou de nickel, un poids connu (15 g. exactement) de sulfate d'ammonium destiné à favoriser la formation des complexes, et un volume d'eau  $V$  tel que :

$$V = 400 \text{ cm}^3 - (V_1 + V_2 + V_3)$$

où  $V_2$  et  $V_3$  sont respectivement les volumes d'ammoniaque et de solution titrée d'alun de fer qui seront ajoutés ultérieurement.

On agite fortement de manière à dissoudre le sulfate d'am-

monium, puis on introduit l'ammoniaque ( $V_2$  cm<sup>3</sup> d'une solution 8,9(N)). Dans la liqueur limpide ainsi obtenue on provoque la formation de l'adsorbant en versant, à l'aide d'une burette, la solution d'alun de fer ( $V_3$  cm<sup>3</sup> = 20 cm<sup>3</sup> d'une solution à 10 g. o/oo).

L'oxyde de fer ainsi formé est laissé au contact de la solution pendant 3 heures. Le précipité est filtré, lavé sur filtre à l'eau froide (20° C.) tant que les eaux de lavage contiennent du cuivre ou du nickel et soumis à l'analyse : dosage électrolytique dans le cas du cuivre, diméthylglyoxime en liqueur tartro ammoniacale dans le cas du nickel.

Le lavage est en général assez rapide (quelques dizaines de centimètres cubes d'eau) sauf toutefois dans le cas du nickel, quand le rapport  $\frac{[\text{NH}^+\text{OH}]}{[\text{Ni}]}$  est faible.

### I. — ADSORPTION DU *cuivre*

Nous avons effectué quatre séries de mesures à concentration variable en sel de cuivre, la concentration de l'ammoniaque constante dans une même série, variant d'une série à l'autre comme les nombres 1 ; 1,5 ; 2 ; 3.

Les résultats sont consignés dans les tableaux 11, 12, 13 et 14 et sur la figure 12, courbes D, E, F, G.

TABLEAU XI. — *Courbe D.*

Concentrations initiales :

$$[\text{Fe}] = 8,98 \text{ at.-mg./lit.}$$

$$[\text{NH}^+\text{OH}] = 111,2 \text{ mol.-mg./lit.}$$

$$[\text{Cu}] \text{ variable}$$

| Concentrations initiales du cuivre en at.-mg./lit. | 1,16 | 2,32 | 3,94 | 7,88 | 11,6 | 19,7 | 23,25 | 39,4 | 59,1 |
|----------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|
| Log $c_{\text{Cu}}$                                | 1,57 | 1,74 | 1,96 | 0,19 | 0,35 | 0,65 | 0,76  | 1,38 | Cu ↓ |
| Log $C_{\text{Cu}}$                                | 1,95 | 0,25 | 0,48 | 0,80 | 0,97 | 1,18 | 1,24  | 1,20 | —    |

**Cuivre ou nickel** ADSORBÉ EN SOLUTIONS AMMONIACALES DE CONCENTRATIONS CONSTANTES EN AMMONIAQUE, EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DU CUIVRE OU DU NICKEL EN SOLUTION A L'ÉQUILIBRE.

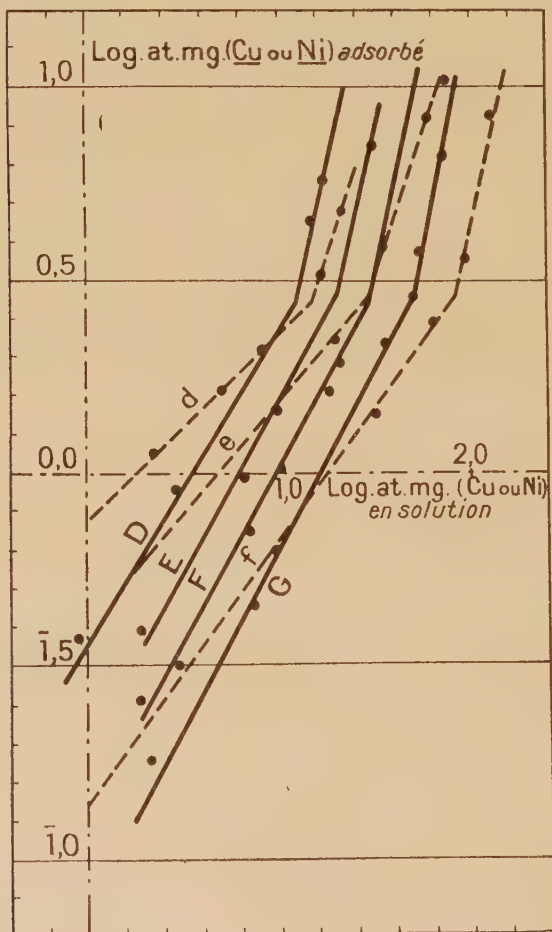


Fig. 12.

— Courbes relatives au cuivre (D, E, F, G)

- - - Courbes relatives au nickel (d, e, f)

Concentrations initiales en ammoniacque (mol.-mg./lit.).

D : 111,2   E : 166,8   F : 222,5   G : 333,7

d : 111,2   e : 222,5   f : 556,2

Adsorbant : 8,98 mol.-mg. de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  pour un litre de solution.

TABLEAU XII. — *Courbe E.*

Concentrations initiales :

$$[\text{Fe}] = 8,98 \text{ at.-mg./lit.}$$

$$[\text{NH}^4\text{OH}] = 166,8 \text{ mol.-mg./lit.}$$

$$[\text{Cu}] \text{ variable}$$

|                                                            |      |      |      |       |      |
|------------------------------------------------------------|------|------|------|-------|------|
| Concentrations initiales du cuivre en at.-mg./lit. . . . . | 2,32 | 7,88 | 11,6 | 23,25 | 39,4 |
| Log $c_{\text{Cu}}$ . . . . .                              | 1,59 | 1,99 | 0,16 | 0,46  | 0,85 |
| Log $C_{\text{Cu}}$ . . . . .                              | 0,29 | 0,84 | 1,01 | 1,31  | 1,51 |

TABLEAU XIII. — *Courbe F.*

Concentrations initiales :

$$[\text{Fe}] = 8,98 \text{ at.-mg./lit.}$$

$$[\text{NH}^4\text{OH}] = 222,5 \text{ mol.-mg./lit.}$$

$$[\text{Cu}] \text{ variable}$$

|                                                            |      |       |      |      |      |       |       |      |      |
|------------------------------------------------------------|------|-------|------|------|------|-------|-------|------|------|
| Concentrations initiales du cuivre en at.-mg./lit. . . . . | 2,32 | 3,94  | 7,88 | 11,6 | 19,7 | 23,25 | 39,4  | 59,1 | 78,8 |
| Log $c_{\text{Cu}}$ . . . . .                              | 1,43 | 1,595 | 1,85 | 0,01 | 0,21 | 0,29  | 0,585 | 0,97 | Cu ↓ |
| Log $C_{\text{Cu}}$ . . . . .                              | 0,31 | 0,55  | 0,85 | 1,02 | 1,28 | 1,33  | 1,55  | 1,70 | —    |

TABLEAU XIV. — *Courbe G.*

Concentrations initiales :

$$[\text{Fe}] = 8,98 \text{ at.-mg./lit.}$$

$$[\text{NH}^4\text{OH}] = 333,7 \text{ mol.-mg./lit.}$$

$$[\text{Cu}] \text{ variable}$$

|                                                            |      |      |       |       |       |      |      |
|------------------------------------------------------------|------|------|-------|-------|-------|------|------|
| Concentrations initiales du cuivre en at.-mg./lit. . . . . | 2,32 | 7,88 | 23,25 | 39,4  | 59,1  | 78,8 | 116  |
| Log $c_{\text{Cu}}$ . . . . .                              | 1,25 | 1,66 | 0,10  | 0,335 | 0,575 | 0,82 | Cu ↓ |
| Log $C_{\text{Cu}}$ . . . . .                              | 0,33 | 0,87 | 1,34  | 1,57  | 1,74  | 1,86 | —    |

Nous avons été arrêtés dans l'échelle des concentrations, lorsque le rapport  $\frac{[\text{NH}^+\text{OH}]}{[\text{Cu}]}$  devenant relativement faible, la quantité d'ammoniaque correspondante ne suffit plus pour maintenir en solution tout l'hydroxyde de cuivre qui tend à précipiter, même en présence de sels ammoniacaux.

Chaque courbe obtenue se révèle comme formée de deux segments rectilignes. De l'examen des chiffres il ressort, que le changement brusque de pente se produit quand la concentration initiale de l'ammoniaque devient inférieure à  $6[\text{Cu}]$ . De plus, tous les points anguleux se trouvent répartis sur une courbe singulière dont l'explication sera donnée dans la suite de ce travail (Courbe 6 A, fig. 14).\*

## II. — ADSORPTION DU *nickel*

Les résultats sont condensés dans les tableaux 15, 16 et 17 et sur la figure 12 courbes *d*, *e*, *f*.

TABLEAU XV (1). — *Courbe d*.

Concentrations initiales :

$$\begin{aligned} [\text{Fe}] &= 8,98 \text{ at.-mg./lit.} \\ [\text{NH}^+\text{OH}] &= 111,2 \text{ mol.-mg./lit.} \\ [\text{Ni}] &\text{ variable} \end{aligned}$$

| Concentrations<br>initiales du<br>nickel en at.-<br>mg./lit. . . | 3,39 | 6,78 | 10,78 | 20,34 | 27,12 | 33,9 | 67,8 |
|------------------------------------------------------------------|------|------|-------|-------|-------|------|------|
| Log $c_{\text{Ni}}$ . .                                          | 0,05 | 0,22 | 0,32  | 0,51  | 0,67  | 0,71 | 0,85 |
| Log $C_{\text{Ni}}$ . .                                          | 0,36 | 0,71 | 0,94  | 1,23  | 1,35  | 1,46 | 1,78 |

(1) Les dernières valeurs de chaque tableau n'ont pas été portées sur les courbes. Elles semblent *a priori* trop faibles, mais trouveront cependant leur explication.

TABLEAU XVI (1). — *Courbe e.*

Concentrations initiales :

$$[\text{Fe}] = 8,98 \text{ at.-mg./lit.}$$

$$[\text{NH}^4\text{OH}] = 222,5 \text{ mol.-mg./lit.}$$

$$[\text{Ni}] \text{ variable}$$

|                                                                            |      |       |       |      |       |      |       |       |       |
|----------------------------------------------------------------------------|------|-------|-------|------|-------|------|-------|-------|-------|
| Concentra-<br>tions ini-<br>tiales du<br>nickel en<br>at.-mg./<br>lit. . . | 3,39 | 10,78 | 21,56 | 33,9 | 43,12 | 67,8 | 86,24 | 101,7 | 135,6 |
| Log $c_{\text{Ni}}$ . .                                                    | 1,85 | 0,155 | 0,35  | 0,47 | 0,62  | 0,92 | 1,02  | 1,08  | 1,05  |
| Log $C_{\text{Ni}}$ . .                                                    | 0,43 | 0,97  | 0,29  | 1,49 | 1,59  | 1,77 | 1,88  | 1,95  | 2,10  |

TABLEAU XVII (1). — *Courbe f.*

Concentrations initiales :

$$[\text{Fe}] = 8,98 \text{ at.-mg./lit.}$$

$$[\text{NH}^4\text{OH}] = 556,2 \text{ mol.-mg./lit.}$$

$$[\text{Ni}] \text{ variable}$$

|                                                                |      |       |      |      |       |       |       |       |
|----------------------------------------------------------------|------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| Concentrations<br>initiales du<br>nickel en at<br>mg./lit. . . | 3,39 | 10,78 | 33,9 | 67,8 | 101,7 | 135,6 | 203,4 | 271,2 |
| Log $c_{\text{Ni}}$ . . .                                      | 1,50 | 1,80  | 0,15 | 0,39 | 0,56  | 0,92  | 1,12  | 1,22  |
| Log $C_{\text{Ni}}$ . . .                                      | 0,49 | 1,01  | 1,51 | 1,82 | 1,99  | 2,10  | 2,28  | 2,41  |

Ici également, les courbes se révèlent comme formées de deux segments rectilignes. Le changement brusque de pente se produit lorsque la concentration de l'ammoniaque devient inférieure à 6 [Ni], et les points anguleux se trouvent répartis sur une courbe qui sera discutée par la suite (Courbe VI A, fig. 15).

(1) Les dernières valeurs de chaque tableau n'ont pas été portées sur les courbes. Elles semblent *a priori* trop faibles, mais trouveront cependant leur explication.

B. — Adsorption du *cuivre* ou du *nickel* par l'oxyde de fer précipité au sein d'une solution de concentration initialement constante en sels de cuivre ou de nickel, variable en ammoniacque.

### I. — ADSORPTION DU *cuivre*

Nous avons fait trois séries de mesures, la concentration du cuivre variant d'une série à l'autre comme les nombres 1 ; 3,5 ; 10.

Les résultats de ces expériences sont consignés dans les tableaux suivants et sur la figure 13, courbes A, B, C.

TABLEAU XVIII. — *Courbe A.*

Concentrations initiales pour 400 cm<sup>3</sup> de solution :

[Fe] = 200 mg. (1)

[Cu] = 58,9 mg.

[NH<sup>4</sup>OH] variable

Titre de la solution d'ammoniacque = 8,9 (N).

Adsorbant = 453,6 mg. de Fe(OH)<sup>3</sup> dans 400 cm<sup>3</sup> de solution (1).

| Concentrations initiales de l'ammoniacque en cm <sup>3</sup> dans 400 cm <sup>3</sup> | 1,5  | 1,73 | 1,93 | 2    | 10  | 25  | 50  |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|-----|-----|-----|
| Cuivre adsorbé en mg. (dans 400 cm <sup>3</sup> ).                                    | 49,2 | 45,2 | 40,1 | 39,9 | 6,8 | 3,3 | 2,0 |

(1) Ces quantités correspondent aux 8,98 at.-mg./lit. indiqués dans les autres tableaux.

TABLEAU XIX. — *Courbe B.*Concentrations initiales pour 400 cm<sup>3</sup> de solution :

[Fe] = 200 mg.

[Cu] = 200 mg.

[NH<sup>4</sup>OH] variable

| Concentra-<br>tions ini-<br>tiales de<br>l'ammo-<br>niacque en<br>cm <sup>3</sup> dans<br>400 cm <sup>3</sup> | 2     | 2,25  | 2,5  | 2,72 | 3  | 3,44 | 5    | 10   | 25  | 50  | 100 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|------|------|----|------|------|------|-----|-----|-----|
| Cuivre ad-<br>sorbé en<br>mg. (dans<br>400 cm <sup>3</sup> )                                                  | 131,5 | 118,3 | 93,5 | 91,7 | 70 | 65,7 | 39,5 | 18,0 | 6,0 | 3,0 | 2,5 |

TABLEAU XX. — *Courbe C.*Concentrations initiales pour 400 cm<sup>3</sup> de solution :

[Fe] = 200 mg.

[Cu] = 589 mg.

[NH<sup>4</sup>OH] variable

| Concentrations ini-<br>tiales de l'ammo-<br>niacque en cm <sup>3</sup><br>dans 400 cm <sup>3</sup> | 4,35  | 5     | 7,5  | 10   | 25   | 50   | 100 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|------|------|------|------|-----|
| Cuivre adsorbé en<br>mg. (dans 400 cm <sup>3</sup> )                                               | 186,1 | 145,7 | 72,9 | 48,5 | 20,0 | 11,4 | 7,8 |

L'examen des courbes révèle une décroissance régulière de l'adsorption du *cuivre* sous l'influence d'un accroissement de concentration de l'ammoniaque. Les très faibles concentrations n'ont pas pu être étudiées à cause de la précipitation d'hydroxyde cuivrique, soit au cours même de la formation de l'adsorbant (formation qui utilise une partie de l'ammoniaque en solution), soit au cours des lavages sur filtre. La pente de ces courbes très accentuée pour les faibles concentrations en ammoniaque varie peu lorsque celles-ci deviennent notables.

**CUIVRE OU NICKEL** ADSORBÉ EN SOLUTIONS AMMONIACALES DE  
CONCENTRATIONS CONSTANTES EN CUIVRE OU EN NICKEL, EN FONC-  
TION DE LA CONCENTRATION EN AMMONIAQUE DE LA SOLUTION:

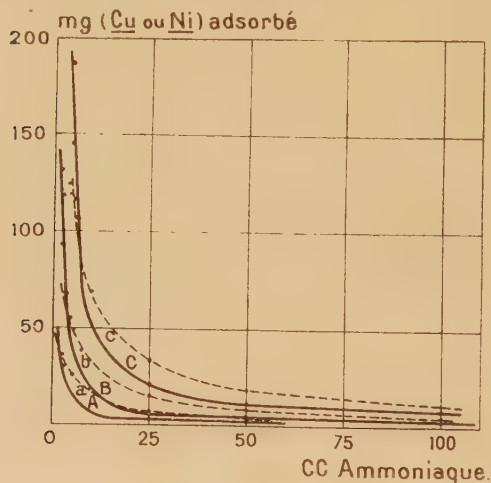


Fig. 13.

— Courbes relatives au cuivre (A, B, C)

- - - Courbes relatives au nickel (a, b, c)

Concentrations initiales en milligrammes dans 400 cm<sup>3</sup>.

A : 58,9    B : 200 —    C : 589,2

a : 79,4    b : 252,7    c : 754,6

Phase liquide : 400 cm<sup>3</sup>.

Adsorbant : 453,6 mg. de Fe(OH)<sup>3</sup>.

Titre de l'ammoniaque : 151,3 g. par litre.

## II. — ADSORPTION DU *nickel*

Nous avons effectué trois séries de mesures, la concentration du nickel variant approximativement d'une série à l'autre comme les nombres 1 ; 2,5 ; 10.

Les résultats sont consignés dans les tableaux 21, 22, 23 et sur les figures 13 et 13 bis, courbes a, b, c.

TABLEAU XXI. — *Courbe a.*Concentrations initiales pour 400 cm<sup>3</sup> de solution :

[Fe] = 200 mg.

[Ni] = 79,4 mg.

[NH<sup>4</sup>OH] variable

|                                                                                          |      |      |      |      |      |      |      |     |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|
| Concentrations initiales de l'ammoniaque en cm <sup>3</sup> dans 400 cm <sup>3</sup> . . | 1,5  | 1,8  | 2    | 2,5  | 3    | 5    | 10   | 25  | 50  |
| Nickel adsorbé en mg. (dans 400 cm <sup>3</sup> ).                                       | 28,5 | 33,9 | 35,9 | 35,0 | 32,6 | 26,2 | 16,6 | 7,4 | 3,9 |

TABLEAU XXII. — *Courbe b.*Concentrations initiales pour 400 cm<sup>3</sup> de solution :

[Fe] = 200 mg.

[Ni] = 252,7 mg.

[NH<sup>4</sup>OH] variable

|                                                                                          |      |      |      |      |      |      |      |
|------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Concentrations initiales de l'ammoniaque en cm <sup>3</sup> dans 400 cm <sup>3</sup> . . | 1,2  | 1,5  | 2    | 2,1  | 2,2  | 2,5  | 3    |
| Nickel adsorbé en mg. (dans 400 cm <sup>3</sup> ).                                       | 11,0 | 30,4 | 55,8 | 56,5 | 60,2 | 61,8 | 61,6 |

---

|                                                                                          |      |      |      |      |      |     |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|-----|-----|
| Concentrations initiales de l'ammoniaque en cm <sup>3</sup> dans 400 cm <sup>3</sup> . . | 4    | 5    | 7,5  | 10   | 25   | 50  | 100 |
| Nickel adsorbé en mg. (dans 400 cm <sup>3</sup> ).                                       | 55,0 | 48,8 | 38,1 | 33,5 | 14,7 | 8,3 | 4,1 |

TABLEAU XXIII. — *Courbe c.*Concentrations initiales pour 400 cm<sup>3</sup> de solution :

[Fe] = 200 mg.

[Ni] = 794,6 mg.

[NH<sup>4</sup>OH] = variable

|                                                                                        |     |       |       |       |       |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----|-------|-------|-------|-------|------|
| Concentrations initiales de l'ammoniaque en cm <sup>3</sup> dans 400 cm <sup>3</sup> . | 3   | 4     | 4,5   | 5     | 5,5   | 6,5  |
| Nickel adsorbé en mg. (dans 400 cm <sup>3</sup> ).                                     | 100 | 117,6 | 124,1 | 119,3 | 114,9 | 96,5 |

|                                                                                        |      |      |      |      |      |      |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|-----|
| Concentrations initiales de l'ammoniaque en cm <sup>3</sup> dans 400 cm <sup>3</sup> . | 7,5  | 10   | 15   | 25   | 50   | 100  | 200 |
| Nickel adsorbé en mg. (dans 400 cm <sup>3</sup> ).                                     | 80,7 | 69,3 | 50,1 | 32,8 | 18,4 | 10,6 | 8,7 |

Dans le cas du cuivre, nous avons été limité, dans le domaine des faibles concentrations en ammoniaque, par la précipitation de l'hydroxyde cuivrique. Nous avons opéré ici à des concentrations bien plus faibles avant de nous heurter à un tel obstacle. Dans la zone correspondante on a constaté, pour les trois cas étudiés, une augmentation de l'adsorption du *nickel* sous l'influence d'un léger accroissement de concentration de l'ammoniaque (fig. 13 *bis*) et un maximum net avant la diminution normale observée pour les plus fortes concentrations (fig. 13).

Ces résultats peuvent s'interpréter de la manière suivante :

Par addition d'ammoniaque à la solution, on provoque la précipitation d'hydroxyde de cuivre ou de nickel qui se redissout ensuite dans un excès de réactif. Or, on sait que dans la solution ainsi obtenue, une partie de l'hydroxyde existe sous forme de sol, chargé négativement par adsorption des ions OH<sup>-</sup> de l'ammoniaque, tandis qu'une autre partie apparaît sous forme de complexe <sup>(1)</sup>. Pour une con-

<sup>(1)</sup> N. R. DHAR et S. GHOSH, *Zeit. für anorg. u. allg. Chem.*, 152 (1926), 405.

**Nickel** ADSORBÉ EN SOLUTIONS AMMONIACALES DE CONCENTRATIONS CONSTANTES EN NICKEL, EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN AMMONIAQUE DE LA SOLUTION POUR LES FAIBLES VALEURS DE CELLE-CI

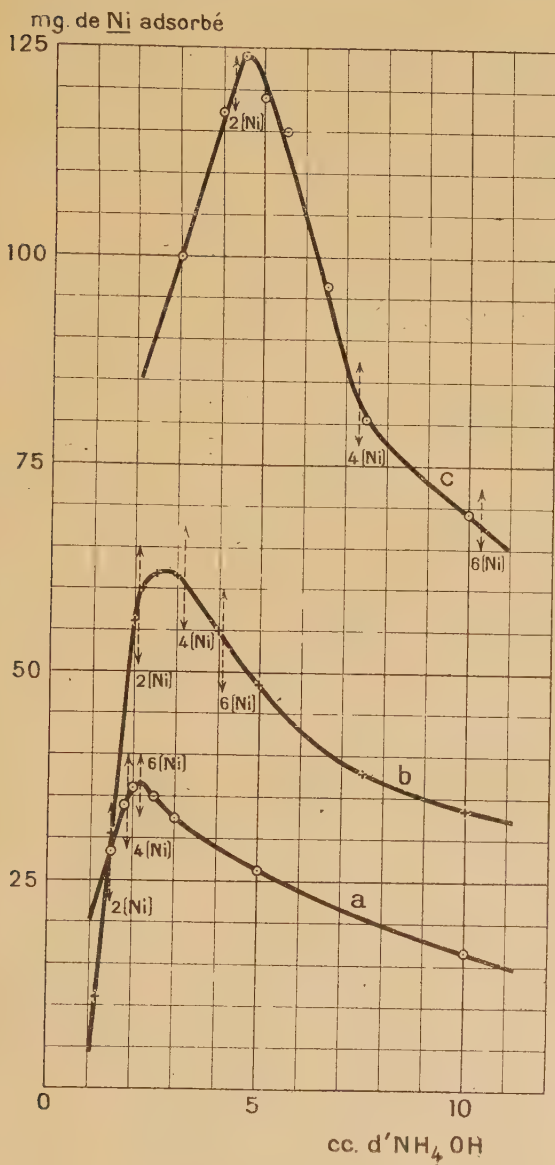
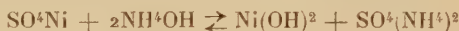


Fig. 13 bis.

Phase liquide : 400 cm<sup>3</sup>.  
 Adsorbant : 453,6 mg. de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .  
 Titre de l'ammoniaque : 151,3 g. par litre.  
 Concentrations initiales  $[\text{Ni}]$  du nickel en solution :  
 a : 79,4 b : 252,7 c : 794,6

centration de l'ammoniaque faible par rapport à celle du cuivre ou du nickel, la proportion d'ions  $\text{OH}^-$  fixée doit être relativement grande, conformément aux lois de l'adsorption, et on peut admettre que la presque totalité du cuivre ou du nickel existe dans la solution sous forme d'hydroxyde colloïdal. Les solutions faiblement ammoniacales que nous utilisons seraient donc le siège de l'équilibre suivant :



Un léger excès d'ammoniaque tendra donc à déplacer cet équilibre dans le sens de la mise en liberté d'oxyde de nickel, et il en résultera un accroissement de l'adsorption par l'oxyde ferrique. Une diminution de la concentration conduira au contraire à un déplacement de l'équilibre en sens inverse, d'où réaction du sulfate d'ammonium sur une partie de l'oxyde de nickel, diminution de la concentration de celui-ci, et corrélativement de l'adsorption par l'oxyde de fer.

Un tel phénomène a déjà été constaté par A. Charriou (1) dans une étude sur l'adsorption de la chaux par l'oxyde de fer précipité au sein d'une solution de concentration initialement constante en chlorure de calcium, variable en ammoniaque.

Ceci n'est d'ailleurs qu'une généralisation de l'hypothèse qui relie l'adsorption à un équilibre de dissociation hydrolytique de la solution (2).

Le maximum d'adsorption constaté ne semble pas situé dans une zone fixe de concentration; il se déplace vers le domaine des fortes valeurs du rapport  $\frac{[\text{NH}^*\text{OH}]}{[\text{Ni}]}$  à mesure que croît la quantité de nickel en solution.

Cette diminution d'adsorption avec le rapport  $\frac{[\text{NH}^*\text{OH}]}{[\text{Ni}]}$  dans la zone où ce rapport est lui-même déjà faible rend admissibles également les dernières valeurs des tableaux XV, XVI et XVII, qui, avant que cette dernière étude fût faite, nous paraissaient erronées.

(1) *Jour. Chim. Phys.*, 23 (1926), 626.

(2) M. GELOSO, *loc. cit.*, p. 417.

C. — Adsorption du *cuivre* ou du *nickel* par l'oxyde de fer précipité au sein d'une solution de concentration variable en cuivre, en nickel et en ammoniacque, en fonction des rapports

$$\frac{[\text{NH}^4\text{OH}]}{[\text{Cu}]} \text{ et } \frac{[\text{NH}^4\text{OH}]}{[\text{Ni}]} .$$

### I. — ADSORPTION DU *cuivre*

Dans chaque cas, l'ammoniacque à introduire en solution a été calculée pour que, déduction faite de la quantité nécessaire à la précipitation de l'oxyde de fer, le rapport  $\frac{[\text{NH}^4\text{OH}]}{[\text{Cu}]}$  soit initialement le même pour une même série d'expériences. Cependant, certaines séries de mesures ont été effectuées en présence d'un excès constant destiné à assurer la stabilité des complexes ammoniacaux possibles.

Les résultats obtenus sont condensés dans les tableaux XXIV à XXX et sur la figure 14.

TABLEAU XXIV. — *Courbe 2.*

Concentrations initiales :

$$[\text{Fe}] = 8,98 \text{ at.-mg./lit.}$$

$$[\text{NH}^4\text{OH}] = [2[\text{Cu}] + 3[\text{Fe}] + 2,22] \text{ mol.-mg./lit.}$$

[Cu] variable

Adsorbant = 8,98 mol.-mg. de  $\text{Fe}(\text{OH})^3$  par litre de solution.

| Concentra-<br>tions ini-<br>tiales du<br>cuivre en<br>at.-mg./<br>lit. | 0,788 | 1,16 | 2,32 | 3,94 | 5,80 | 7,88 | 11,6 | 19,7 | 39,4 | 78,8 |
|------------------------------------------------------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Log $c_{\text{Cu}}$                                                    | 1,86  | 0,01 | 0,29 | 0,48 | 0,63 | 0,71 | 0,83 | 0,97 | 1,28 | Cu ↓ |
| Log $C_{\text{Cu}}$                                                    | 2,78  | 1,11 | 1,58 | 1,95 | 0,18 | 0,44 | 0,68 | 1,01 | 1,30 | —    |

TABLEAU XXV. — *Courbe 3.*

Concentrations initiales :

$$[\text{Fe}] = 8,98 \text{ at.-mg./lit.}$$

$$[\text{NH}^+\text{OH}] = [3[\text{Cu}] + 3[\text{Fe}]] \text{ mol.-mg./lit.}$$

[Cu] variable

| Concentra-<br>tions ini-<br>tiales du<br>cuivre en<br>at.-mg./<br>lit. . . |      |      |      |      |      |      |      |      |      |     |      |
|----------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|
| Log $c_{\text{Cu}}$ . .                                                    | 1,16 | 2,32 | 3,94 | 5,80 | 7,88 | 11,6 | 19,7 | 39,4 | 78,8 | 116 | Cu ↓ |
| Log $C_{\text{Cu}}$ . .                                                    | 1,04 | 1,58 | 0,02 | 0,30 | 0,51 | 0,78 | 1,11 | 1,48 | 1,82 | —   |      |

TABLEAU XXVI. — *Courbe 4.*

Concentrations initiales :

$$[\text{Fe}] = 8,98 \text{ at.-mg./lit.}$$

$$[\text{NH}^+\text{OH}] = [4[\text{Cu}] + 3[\text{Fe}] + 2,22] \text{ mol.-mg./lit.}$$

[Cu] variable

| Concentra-<br>tions ini-<br>tiales du<br>cuivre en<br>at.-mg./<br>lit. . . |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|----------------------------------------------------------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| Log $c_{\text{Cu}}$ . .                                                    | 0,788 | 1,16 | 2,32 | 3,94 | 5,8  | 7,88 | 11,6 | 19,7 | 39,4 | 78,8 | 116  | 157,6 |
| Log $C_{\text{Cu}}$ . .                                                    | 1,86  | 1,96 | 0,25 | 0,41 | 0,50 | 0,56 | 0,60 | 0,68 | 0,73 | 0,83 | 0,89 | 0,90  |
| Log $C_{\text{Cu}}$ . .                                                    | 2,83  | 1,38 | 1,74 | 0,13 | 0,43 | 0,63 | 0,88 | 1,17 | 1,53 | 1,86 | 2,03 | 2,17  |

TABLEAU XXVII. — *Courbe 5.*

Concentrations initiales :

$$[\text{Fe}] = 8,98 \text{ at.-mg./lit.}$$

$$[\text{NH}^+\text{OH}] = [5[\text{Cu}] + 3[\text{Fe}]] \text{ mol.-mg./lit.}$$

[Cu] variable

| Concentrations<br>initiales du<br>cuivre en at.-<br>mg./lit. . . |      |      |      |      |      |       |      |      |       |  |  |
|------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|-------|------|------|-------|--|--|
| Log $c_{\text{Cu}}$ . .                                          | 1,16 | 2,32 | 3,94 | 7,88 | 19,7 | 23,25 | 39,4 | 78,8 | 157,6 |  |  |
| Log $C_{\text{Cu}}$ . .                                          | 0,01 | 0,23 | 0,38 | 0,44 | 0,55 | 0,58  | 0,59 | 0,58 | 0,59  |  |  |
| Log $C_{\text{Cu}}$ . .                                          | 1,15 | 1,80 | 0,20 | 0,71 | 1,21 | 1,29  | 1,55 | 1,87 | 2,19  |  |  |

TABLEAU XXVIII. — *Courbe 6.*

Concentrations initiales :

$$[\text{Fe}] = 8,98 \text{ at.-mg./lit.}$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [6 [\text{Cu}] + 3 [\text{Fe}] + 2,22] \text{ mol.-mg./lit.}$$

[Cu] variable

|                                                      |       |      |      |      |      |      |      |
|------------------------------------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|
| Concentrations initiales du cuivre en at.-mg./lit. . | 0,788 | 1,16 | 2,32 | 3,94 | 5,8  | 7,88 | 11,6 |
| Log $c_{\text{Cu}}$ . . . .                          | 1,84  | 1,98 | 0,20 | 0,32 | 0,38 | 0,41 | 0,44 |
| Log $C_{\text{Cu}}$ . . . .                          | 2,98  | 1,34 | 1,87 | 0,27 | 0,53 | 0,72 | 0,95 |

|                                                      |      |      |       |      |       |      |      |
|------------------------------------------------------|------|------|-------|------|-------|------|------|
| Concentrations initiales du cuivre en at.-mg./lit. . | 19,7 | 39,4 | 78,8  | 116  | 157,6 | 232  | 464  |
| Log $c_{\text{Cu}}$ . . . .                          | 0,43 | 0,45 | 0,465 | 0,6  | 0,46  | 0,44 | 0,47 |
| Log $C_{\text{Cu}}$ . . . .                          | 1,23 | 1,56 | 1,88  | 2,06 | 2,19  | 2,36 | 2,66 |

TABLEAU XXIX. — *Courbe 7.*

Concentrations initiales :

$$[\text{Fe}] = 8,98 \text{ at.-mg./lit.}$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [6 [\text{Cu}] + 3 [\text{Fe}] + 445] \text{ mol.-mg./lit.}$$

[Cu] variable

|                                                        |       |      |       |      |      |       |      |      |
|--------------------------------------------------------|-------|------|-------|------|------|-------|------|------|
| Concentrations initiales du cuivre en at.-mg./lit. . . | 1,16  | 3,94 | 7,88  | 19,7 | 78,8 | 157,6 | 232  | 464  |
| Log $c_{\text{Cu}}$ . . . .                            | 2,85  | 1,20 | 1,525 | 1,79 | 0,15 | 0,32  | 0,35 | 0,39 |
| Log $C_{\text{Cu}}$ . . . .                            | 0,034 | 0,58 | 0,98  | 1,26 | 1,89 | 2,20  | 2,36 | 2,66 |

TABLEAU XXX. — *Courbe 8.*

Concentrations initiales :

$$[\text{Fe}] = 8,98 \text{ at.-mg./lit.}$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [6 [\text{Cu}] + 3 [\text{Fe}] + 112,5] \text{ mol.-mg./lit.}$$

[Cu] variable

|                                                        |      |      |      |       |      |       |      |      |
|--------------------------------------------------------|------|------|------|-------|------|-------|------|------|
| Concentrations initiales du cuivre en at.-mg./lit. . . | 1,16 | 3,94 | 7,88 | 19,7  | 78,8 | 157,6 | 232  | 464  |
| Log $c_{\text{Cu}}$ . . . .                            | 2,55 | 2,99 | 1,25 | 1,555 | 1,98 | 0,15  | 0,29 | 0,37 |
| Log $C_{\text{Cu}}$ . . . .                            | 0,05 | 0,59 | 0,88 | 1,29  | 1,89 | 2,19  | 2,36 | 2,67 |

**Cuivre ADSORBÉ EN FONCTION DU CUIVRE EN SOLUTION A**  
**L'ÉQUILIBRE POUR DIVERSES VALEURS DU RAPPORT  $\frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{Cu}]}$ .**

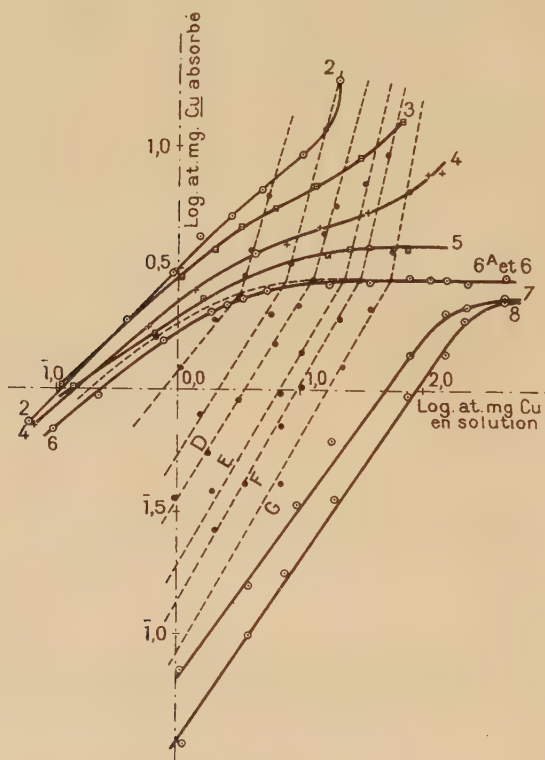


Fig. 14.

Courbe 2 :  $[\text{NH}_4\text{OH}] = 2 [\text{Cu}] + 3 [\text{Fe}] + 2$

Courbe 3 :  $[\text{NH}_4\text{OH}] = 3 [\text{Cu}] + 3 [\text{Fe}]$

Courbe 4 :  $[\text{NH}_4\text{OH}] = 4 [\text{Cu}] + 3 [\text{Fe}] + 2$

Courbe 5 :  $[\text{NH}_4\text{OH}] = 5 [\text{Cu}] + 3 [\text{Fe}]$

Courbe 6<sup>A</sup> :  $[\text{NH}_4\text{OH}] = 6 [\text{Cu}] + 3 [\text{Fe}]$

Courbe 6 :  $[\text{NH}_4\text{OH}] = 6 [\text{Cu}] + 3 [\text{Fe}] + 2$

Courbe 7 :  $[\text{NH}_4\text{OH}] = 6 [\text{Cu}] + 3 [\text{Fe}] + 445$

Courbe 8 :  $[\text{NH}_4\text{OH}] = 6 [\text{Cu}] + 3 [\text{Fe}] + 1112$

$[\text{Fe}]$  = nombre d'atomes-milligrammes de fer dans l'adsorbant.

$[\text{Cu}]$  = concentration initiale du cuivre en at.-mg./lit.

$[\text{NH}_4\text{OH}]$  = concentration initiale en ammoniacque en mol.-mg./lit.

Adsorbant : 8,98 mol.-mg. de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  par litre de solution.

Nos meilleures conditions d'adsorption semblent réalisées lorsque la concentration en ammoniacque présente un grand excès constant sur la quantité calculée proportionnellement à  $6[\text{Cu}]$ . Dans ces conditions, le phénomène répond à la formule de Freundlich dans un grand intervalle de concentrations (de 1 à 300 env.). Pour une concentration égale à  $6[\text{Cu}] + 2,22$  mol.-mg./lit., nous avons encore une courbe type d'adsorption avec saturation. Si on diminue les concentrations de l'ammoniacque, nous obtenons des courbes en forme d'S, d'allure inattendue. Dans ce dernier cas, l'augmentation considérable du cuivre trouvé dans la phase solide peut être attribuée à une hydrolyse notable due à la dilution de la solution qui imprègne le précipité au moment du lavage sur filtre <sup>(1)</sup>.

## II. — ADSORPTION DU *nickel*

Les résultats sont condensés dans les tableaux XXXI à XXXV et sur la figure 15.

TABLEAU XXXI. — *Courbe IV.*

Concentrations initiales :

$$[\text{Fe}] = 8,98 \text{ at.-mg./lit.}$$

$$[\text{Ni}^{\text{OH}}] = [4[\text{Ni}] + 3[\text{Fe}] + 2,22] \text{ mol.-mg./lit.}$$

$$[\text{Ni}] \text{ variable}$$

Adsorbant : 8,98 mol.-mg. de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  par litre de solution.

---

<sup>(1)</sup> Comparer H. M. Dawson, *Jour. Chem. Soc. London*, 95, p. 370 (1909).

|                                                        |      |      |      |      |       |       |       |
|--------------------------------------------------------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| Concentrations initiales du nickel en at.-mg./lit. . . | 0,68 | 1,36 | 3,39 | 6,78 | 10,78 | 13,11 | 26,22 |
| Log $c_{Ni}$ . . . . .                                 | 1,66 | 1,92 | 0,18 | 0,34 | 0,41  | 0,46  | 0,60  |
| Log $C_{Ni}$ . . . . .                                 | 1,33 | 1,72 | 0,27 | 0,66 | 0,92  | 1,01  | 1,35  |

---

|                                                        |       |       |      |       |       |       |
|--------------------------------------------------------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| Concentrations initiales du nickel en at.-mg./lit. . . | 32,77 | 38,98 | 67,8 | 135,6 | 262,2 | 389,7 |
| Log $c_{Ni}$ . . . . .                                 | 0,64  | 0,68  | 0,79 | 0,90  | 0,98  | 0,94  |
| Log $C_{Ni}$ . . . . .                                 | 1,45  | 1,53  | 1,79 | 2,11  | 2,40  | 2,58  |

TABLEAU XXXII. — *Courbe VI.*

Concentrations initiales :

$$[Fe] = 8,98 \text{ at.-mg./lit.}$$

$$[NH^4OH] = [6[Ni] + 3[Fe] + 2,22] \text{ mol.-mg./lit.}$$

$$[Ni] \text{ variable}$$

|                                                        |      |      |      |      |       |      |      |       |       |       |
|--------------------------------------------------------|------|------|------|------|-------|------|------|-------|-------|-------|
| Concentrations initiales du nickel en at.-mg./lit. . . | 0,68 | 1,36 | 3,39 | 6,78 | 10,78 | 33,9 | 67,8 | 135,6 | 271,2 | 389,7 |
| Log $c_{Ni}$ . . . . .                                 | 1,65 | 1,91 | 0,19 | 0,31 | 0,36  | 0,45 | 0,50 | 0,51  | 0,56  | 0,555 |
| Log $C_{Ni}$ . . . . .                                 | 1,36 | 1,73 | 0,27 | 0,67 | 0,93  | 1,49 | 1,81 | 2,12  | 2,43  | 2,59  |

TABLEAU XXXIII

Concentrations initiales :

$$[Fe] = 8,98 \text{ at.-mg./lit.}$$

$$[NH^4OH] = [6[Ni] + 3[Fe] + 116] \text{ mol.-mg./lit.}$$

$$[Ni] \text{ variable}$$

|                                                            |      |      |       |       |       |        |
|------------------------------------------------------------|------|------|-------|-------|-------|--------|
| Concentrations initiales du nickel en at.-mg./lit. . . . . | 2,15 | 4,31 | 10,78 | 21,56 | 43,12 | 135,85 |
| Log $c_{Ni}$ . . . . .                                     | 1,85 | 0,01 | 0,20  | 0,31  | 0,36  | 0,46   |
| Log $C_{Ni}$ . . . . .                                     | 0,16 | 0,52 | 0,91  | 1,29  | 1,61  | 2,12   |

TABLEAU XXXIV. — *Courbe VII.*

Concentrations initiales :

$$[\text{Fe}] = 8,98 \text{ at.-mg./lit.}$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [6[\text{Ni}] + 3[\text{Fe}] + 445] \text{ mol.-mg./lit.}$$

[Ni] variable

|                                                                            |       |      |      |       |      |       |        |        |       |
|----------------------------------------------------------------------------|-------|------|------|-------|------|-------|--------|--------|-------|
| Concentra-<br>tions ini-<br>tiales du<br>nickel en<br>at.-mg /<br>lit. . . | 1,36  | 3,39 | 6,78 | 10,78 | 33,9 | 65,55 | 131,10 | 262,20 | 389,7 |
| Log $c_{\text{Ni}}$                                                        | 1,355 | 1,58 | 1,74 | 1,83  | 0,09 | 0,24  | 0,36   | 0,47   | 0,46  |
| Log $C_{\text{Ni}}$                                                        | 0,05  | 0,48 | 0,80 | 1,01  | 1,51 | 1,81  | 2,11   | 2,41   | 2,59  |

TABLEAU XXXV. — *Courbe VIII.*

Concentrations initiales :

$$[\text{Fe}] = 8,98 \text{ at.-mg./lit.}$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [6[\text{Ni}] + 3[\text{Fe}] + 1320] \text{ mol.-mg./lit.}$$

[Ni] variable

|                                                                            |      |      |       |       |       |       |      |       |        |       |
|----------------------------------------------------------------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|-------|--------|-------|
| Concentra-<br>tions ini-<br>tiales du<br>nickel en<br>at.-mg./<br>lit. . . | 2,15 | 4,31 | 10,78 | 21,56 | 32,34 | 43,12 | 67,9 | 86,24 | 129,26 | 271,7 |
| Log $c_{\text{Ni}}$                                                        | 2,94 | 1,14 | 1,43  | 1,70  | 1,80  | 1,85  | 0,03 | 0,08  | 0,17   | 0,28  |
| Log $C_{\text{Ni}}$                                                        | 0,31 | 0,62 | 1,02  | 1,32  | 1,50  | 1,63  | 1,82 | 1,93  | 2,11   | 2,43  |

Les isothermes d'adsorption ont une allure semblable à celle des courbes obtenues dans le cas du cuivre. Les meilleures conditions semblent réalisées, lorsque la concentration de l'ammoniaque en solution est au moins égale à  $[6\text{Ni}]$ . Pour un grand excès constant sur cette quantité, on obtient des courbes vérifiant nettement la formule de Freundlich.

**Nickel** ADSORBÉ EN FONCTION DU NICKEL EN SOLUTION  
A L'ÉQUILIBRE POUR DIVERSES VALEURS DU RAPPORT  $\frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{Ni}]}$

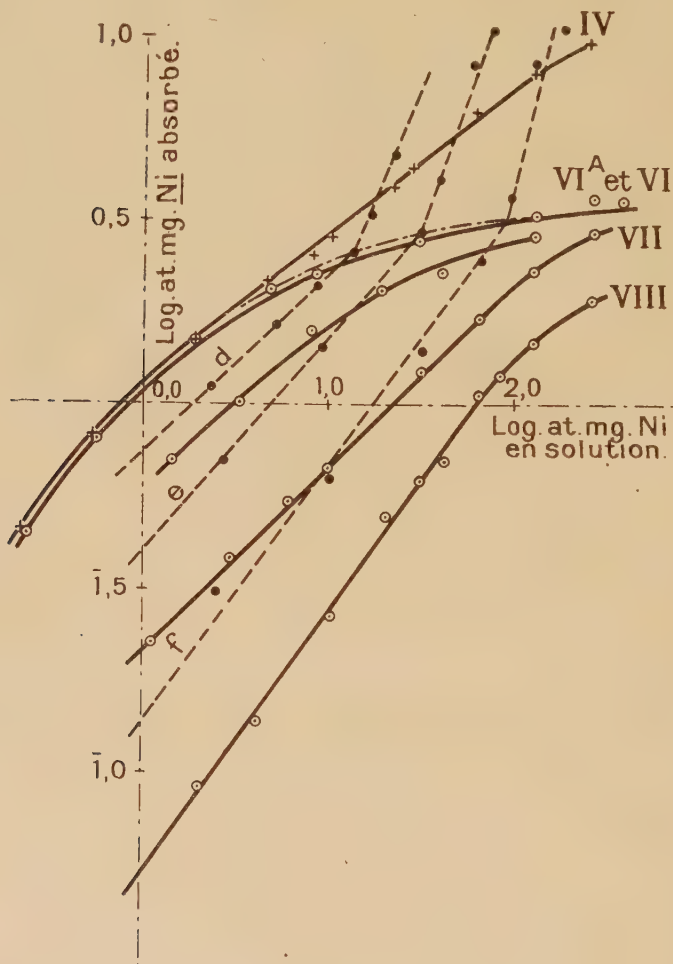


Fig. 15.

Courbe IV :  $[\text{NH}_4\text{OH}] = 4 [\text{Ni}] + 3 [\text{Fe}] + 2$

Courbe VI<sup>A</sup> :  $[\text{NH}_4\text{OH}] = 6 [\text{Ni}] + 3 [\text{Fe}]$

Courbe VI :  $[\text{NH}_4\text{OH}] = 6 [\text{Ni}] + 3 [\text{Fe}] + 2$

Courbe VII :  $[\text{NH}_4\text{OH}] = 6 [\text{Ni}] + 3 [\text{Fe}] + 445$

Courbe VIII :  $[\text{NH}_4\text{OH}] = 6 [\text{Ni}] + 3 [\text{Fe}] + 1296$

$[\text{Fe}]$  = nombre d'atomes-milligrammes de fer dans l'adsorbant.

$[\text{Ni}]$  = concentration initiale du nickel en at.-mg / lit.

$[\text{NH}_4\text{OH}]$  = contration initiale en ammoniacque en mol.-mg./lit.

Adsorbant: 8,98 mol.-mg. de  $\text{Fe}(\text{OH})^3$  par litre de solution.

Lorsque nous avons examiné en coordonnées logarithmiques les résultats de E. Toporescu, nous avons fait remarquer le parallélisme des isothermes de l'adsorption du *cuivre* et du *nickel* dans le domaine des concentrations pour lesquelles les rapports  $\frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{Cu}]}$  et  $\frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{Ni}]}$  sont relativement grands. Ce parallélisme se retrouve ici entre les courbes 8 et VIII, et ne fait que confirmer la règle établie par M. Geloso, d'après laquelle : « pour un même accroissement de la concentration moléculaire de la liqueur, l'accroissement moléculaire relatif de substance fixée sur l'adsorbant est indépendant de la nature de cette substance... ».

Nous avons signalé plus haut, que les points anguleux des courbes D, E, F, G (fig. 12) se trouvaient sur une courbe singulière, ainsi que les points correspondants des courbes *e, f, g*. Ces points correspondent à des concentrations respectives du cuivre et du nickel pour lesquelles le rapport  $\frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{Cu}] \text{ ou } [\text{Ni}]}$  est égal à 6.

A l'aide de quelques-unes des isothermes étudiées, nous pouvons calculer d'autres valeurs du *cuivre* ou du *nickel* adsorbé dans ces conditions <sup>(1)</sup>.

Les valeurs ainsi calculées sont condensées dans les tableaux XXXVI et XXXVII, et conduisent aux courbes 6<sup>A</sup> de la figure 14 et VI<sup>A</sup> de la figure 15.

(<sup>1</sup>) Les courbes A, B, C (fig. 12) représentent l'adsorption du *cuivre* au sein de solutions de concentrations initialement constantes en cuivre, mais variables en ammoniacque. Les données expérimentales des tableaux XXIV à XXX permettent de construire des courbes analogues pour les valeurs 1,16 ; 3,94 ; 5,8 ; 11,6 ; 19,7 et 39,4 du cuivre en solution. Sur chacune de ces courbes il existe un point pour lequel la quantité d'ammoniacque en solution est égale à 6 fois la concentration respective du cuivre en solution. Ces points nous fournissent les valeurs correspondantes du *cuivre* adsorbé et du cuivre restant en solution dans ces conditions. Ce sont ces valeurs qui sont portées dans le tableau XXXVI. Les valeurs du tableau XXXVII sont lues de même sur les courbes expérimentales *a, b, c* (fig. 12).

TABLEAU XXXVI. — *Courbe 6<sup>A</sup>.*

Concentrations initiales :

$$[\text{Fe}] = 8,98 \text{ at.-mg./lit.}$$

$$[\text{NH}^4\text{OH}] = [6[\text{Cu}] + 3[\text{Fe}]] \text{ mol.-mg./lit.}$$

$$[\text{Cu}] \text{ variable}$$

|                                                        |      |      |      |      |      |      |      |       |      |
|--------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|
| Concentrations initiales du cuivre en at.-mg./lit. . . | 1,16 | 2,32 | 3,94 | 5,8  | 7,88 | 11,6 | 19,7 | 23,25 | 39,4 |
| Log $c_{\text{Cu}}$ . . .                              | 1,99 | 0,22 | 0,35 | 0,41 | 0,42 | 0,45 | 0,46 | 0,46  | 0,47 |
| Log $C_{\text{Cu}}$ . . .                              | 1,26 | 1,81 | 0,23 | 0,61 | 0,72 | 0,95 | 1,23 | 1,31  | 1,56 |

TABLEAU XXXVII. — *Courbe VI<sub>A</sub>.*

Concentrations initiales :

$$[\text{Fe}] = 8,98 \text{ at.-mg./lit.}$$

$$[\text{NH}^4\text{OH}] = [6[\text{Ni}] + 3[\text{Fe}]] \text{ mol.-mg./lit.}$$

$$[\text{Ni}] \text{ variable}$$

|                                                          |      |       |      |
|----------------------------------------------------------|------|-------|------|
| Concentrations initiales du nickel en at.-mg./lit. . . . | 3,39 | 10,78 | 33,9 |
| Log $c_{\text{Ni}}$ . . . .                              | 1,17 | 1,32  | 1,39 |
| Log $C_{\text{Ni}}$ . . . .                              | 0,27 | 0,93  | 1,59 |

..

# ESSAIS EN VUE DE PRÉCISER L'ÉTAT SOUS LEQUEL SE TROUVENT FIXÉS LE CUIVRE ET LE NICKEL

Pour compléter l'étude précédente, il serait intéressant de savoir sous quelle forme le cuivre et le nickel sont retenus par l'adsorbant : en particulier, s'ils sont adsorbés à l'état d'hydroxyde, d'hydroxyde amminé, ou de sulfate amminé <sup>(1)</sup>.

(1) Celui-ci peut en effet résulter de l'action du sulfate d'ammonium sur l'hydroxyde cupriamminé, d'après H. M. Dawson (*loc. cit.*, p. 73).

Pour atteindre ce but, la recherche des ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{SO}_4^{4-}$  dans la phase solide s'imposait. Il est évident cependant que leur présence ne serait pas une garantie suffisante de l'adsorption du *cuivre* ou du *nickel* à l'état de complexes ammoniacaux. Il serait en outre nécessaire de s'assurer que ces ions ne proviennent pas d'une adsorption d'ammoniaque libre ou de sulfate d'ammonium qui existent en grande quantité dans la solution.

I. *L'ammoniaque libre est-elle adsorbée par l'oxyde de fer ?* — Nous avons précipité l'oxyde de fer au sein de solutions ammoniacales diversement concentrées. La précipitation réalisée, nous avons laissé l'oxyde au contact de la solution pendant trois heures, puis nous avons filtré, lavé sur filtre à l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus basiques à l'héliantine, et recherché l'ammoniaque sur le précipité. Plusieurs essais ont été négatifs. L'absence d'ions  $\text{NH}_4^+$  pouvant être imputée à leur désorption au cours des lavages nécessairement prolongés, il est indispensable de poursuivre cette étude simultanément dans la phase liquide et sur l'adsorbant.

La nouvelle méthode est donc la suivante :

Dans un flacon jaugé de 500  $\text{cm}^3$ , on introduit environ 250  $\text{cm}^3$  d'eau distillée, un volume connu d'une solution titrée d'ammoniaque, et on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau (L'introduction préalable d'une certaine quantité d'eau a pour but de diluer la solution ammoniacale dès son introduction dans la fiole, et de diminuer ainsi les pertes par évaporation).

A l'aide d'une pipette, on prélève deux fois 10  $\text{cm}^3$  de la solution ainsi préparée, qui serviront à faire le titrage de contrôle de cette solution. Dans ce qui reste, on introduit, en agitant fortement, 20  $\text{cm}^3$  de la solution titrée d'alun de fer et d'ammonium provoquant ainsi la formation de l'hydroxyde ferrique et complétant de nouveau à 500  $\text{cm}^3$  le volume

total de la solution (sans tenir compte de la variation faible qui peut résulter de la précipitation). On agite de nouveau violemment, on laisse décanter un certain temps, toujours le même, et on prélève de nouveau deux fois 10 cm<sup>3</sup> de la solution décantée, afin de procéder au titrage de la solution après adsorption supposée.

Pour procéder aux divers dosages, nous avons jugé prudent de recueillir les prélèvements, aussitôt faits, dans un excès d'acide sulfurique titré, et de doser en retour à l'héliantine avec une solution alcaline.

Ceci fait, on connaîtra :

1<sup>o</sup> La quantité d'ammoniaque introduite (premiers prélèvements).

2<sup>o</sup> Celle restant en solution après précipitation (derniers prélèvements).

Connaissant d'autre part la quantité d'ammoniaque nécessaire à la précipitation du fer (3[Fe]), un calcul simple nous indiquera si cette quantité est supérieure ou non à l'appauvrissement de la solution.

Deux séries de mesures, l'une à la température de la glace fondante, l'autre à la température de 18°C. nous ont fourni les résultats suivants :

Quantité de fer utilisé = 16,6 at.-mg./lit.  $\pm$  0,05.

Quantité d'ammoniaque nécessaire à la précipitation  
= 49,9 mol.-mg./lit.  $\pm$  0,15.

$\Delta$  = différence entre l'appauvrissement constaté et l'appauvrissement dû à la précipitation.

TABLEAU XXXVIII. — *Adsorption à 0° C.*

|                                                                          |       |       |        |        |        |        |        |
|--------------------------------------------------------------------------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Concentrations<br>initiales de<br>NH <sup>4</sup> OH en<br>mol.-mg./lit. | 80,28 | 87,14 | 147,59 | 188,39 | 198,39 | 298,35 | 503,68 |
| Concentrations<br>finales . . .                                          | 30,47 | 63,96 | 97,21  | 137,43 | 147,43 | 248,17 | 453,52 |
| $\Delta$ . . . . .                                                       | -0,01 | +0,01 | +0,02  | +0,05  | +0,05  | +0,01  | +0,06  |

TABLEAU XXXIX. — *Adsorption à 18° C.*

|                                                                                     |       |       |        |        |        |        |        |        |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Concentra-<br>tions ini-<br>tiales de<br>NH <sup>4</sup> OH en<br>mol.-mg./<br>lit. | 80,28 | 87,14 | 100,66 | 147,59 | 188,39 | 198,39 | 298,35 | 503,68 |
| Concentra-<br>tions fina-<br>les. . .                                               | 29,32 | 36,77 | 50,88  | 98,19  | 138,61 | 148,8  | 248,37 | 453,50 |
| Δ. . . .                                                                            | +0,05 | +0,02 | -0,01  | -0,03  | -0,01  | -0,02  | 0      | +0,01  |

Nous constatons que les valeurs trouvées pour  $\Delta$  sont tantôt positives, tantôt négatives, et, d'une manière générale, n'excèdent jamais 1 mg.

Il résulte donc de cette dernière étude, que dans nos conditions expérimentales l'oxyde de fer n'adsorbe pas l'ammoniaque libre.

II. *Le sulfate d'ammonium est-il adsorbé par l'oxyde de fer ?* — Nous avons précipité de l'oxyde de fer, au sein de solutions ammoniacales de sulfate d'ammonium de concentration comparable à celle utilisée dans les mesures d'adsorption du cuivre et du nickel.

Le précipité lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par le chlorure de baryum est ensuite soumis à l'analyse, pour y rechercher les ions  $\text{SO}_4^{2-}$ . Les résultats de cette recherche ont tous été négatifs.

Il en résulte donc que dans nos conditions de milieu l'oxyde de fer n'adsorbe pas le sulfate d'ammonium.

III. *Le cuivre et le nickel sont-ils adsorbés sous forme de sulfate aminé ou d'hydroxyde aminé ?* — Nous avons provoqué la formation d'oxyde de fer au sein de solutions ammoniacales de sulfate d'ammonium contenant également le sulfate de cuivre ou de nickel.

Sur le précipité lavé soigneusement nous avons recherché

la présence des ions  $\text{SO}_4^{4-}$  et  $\text{NH}_4^+$ . Les résultats ont toujours été négatifs.

Le cuivre et le nickel adsorbés ne se trouvent donc ni à l'état d'hydroxyde amminé, ni à l'état de sulfate amminé.

Donc seule la partie du sel provenant de l'hydrolyse de l'ion complexe est suceptible d'être fixée par l'oxyde de fer.

\*  
\* \*

Si on considère les courbes 7-8 et VIII, on constate qu'elles ont sensiblement la même pente. A partir d'une concentration suffisante en ammoniaque, un excès de ce réactif ne se manifeste donc plus que par sa fonction basique, et seul l'ordre de grandeur du phénomène se trouve changé.

En résumé, l'ammoniaque intervient, selon sa concentration, dans la formation des sels complexes et leur stabilisation. Un excès de ce réactif n'agit plus sur l'adsorption qu'en modifiant le  $p_{\text{H}}$  du milieu.

---

## CHAPITRE II

### ADSORPTION SIMULTANÉE DE DEUX SELS

Seul le système sulfate de nickel-sulfate de cuivre a été l'objet de cette étude.

Nous avons conduit les recherches comme dans le cas de l'adsorption simultanée par le bioxyde de manganèse, en faisant varier les conditions de concentrations dans la phase liquide à l'aide du sel de cuivre, la concentration initiale du sel de nickel étant maintenue constante.

Conformément à ce que nous avons établi relativement à l'adsorption simple du *cuivre* ou du *nickel* en solution ammoniacale, les meilleures conditions d'adsorption semblent réalisées, lorsque la concentration de l'ammoniaque présente un grand excès constant sur les valeurs  $6[\text{Cu}]$  ou  $6[\text{Ni}]$ . Nous sommes donc amené à introduire ici dans chaque cas, une quantité d'ammoniaque <sup>(1)</sup> égale à :

$$[6[\text{Cu}] + 6[\text{Ni}] + \text{un excès constant}]$$

abstraction faite de la quantité nécessaire à la précipitation du fer.

Nous avons effectué trois séries de mesures, la concentration du nickel variant approximativement d'une série à l'autre comme les nombres 1, 4 et 12. Les tableaux XL, XLI et XLII résument les résultats de ces expériences (fig. 16).

---

<sup>(1)</sup> Nous rappelons que nos expériences sont effectuées à température ordinaire.

TABLEAU XL. — *Courbe I.*

Concentrations initiales :

$$[\text{Fe}] = 8,98 \text{ at.-mg./lit.}$$

$$[\text{Ni}] = 8,62 \text{ at.-mg./lit.}$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [6[\text{Cu}] + 6[\text{Ni}] + 3(\text{Fe}) + 1267] \text{ mol.-mg./lit.}$$

$$[\text{Cu}] = \text{variable.}$$

 $c_{\text{Cu}}$  = nombre d'atomes-milligrammes de *cuivre* adsorbé.

 $C_{\text{Cu}}$  = nombre d'atomes-milligrammes par litre de cuivre en solution à l'équilibre.

|                                                        |      |      |      |      |       |       |        |      |
|--------------------------------------------------------|------|------|------|------|-------|-------|--------|------|
| Concentrations initiales du cuivre en at.-mg./lit. . . | 5,8  | 11,6 | 23,2 | 46,5 | 80    | 116,3 | 232,54 | 507  |
| Log $c_{\text{Cu}}$ . .                                | 1,06 | 1,27 | 1,54 | 1,83 | 1,935 | 0,01  | 0,21   | Cu ↓ |
| Log $C_{\text{Cu}}$ . .                                | 0,76 | 1,06 | 1,36 | 1,66 | 1,90  | 2,06  | 2,36   | —    |

TABLEAU XLI. — *Courbe II.*

Concentrations initiales :

$$[\text{Fe}] = 8,98 \text{ at.-mg./lit.}$$

$$[\text{Ni}] = 33,9 \text{ at.-mg./lit.}$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [6[\text{Cu}] + 6[\text{Ni}] + 3[\text{Fe}] + 1267] \text{ mol.-mg./lit.}$$

$$[\text{Cu}] \text{ variable.}$$

|                                                        |      |      |      |      |      |       |        |      |
|--------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|-------|--------|------|
| Concentrations initiales du cuivre en at.-mg./lit. . . | 2,32 | 11,6 | 23,2 | 46,5 | 80   | 116,3 | 232,54 | 507  |
| Log $c_{\text{Cu}}$ . .                                | 2,60 | 1,24 | 1,51 | 1,76 | 1,85 | 0,25  | 0,16   | Cu ↓ |
| Log $C_{\text{Cu}}$ . .                                | 0,36 | 1,06 | 1,36 | 1,66 | 1,90 | 2,06  | 2,36   | —    |

TABLEAU XLII. — *Courbe III.*

Concentrations initiales :

$$[\text{Fe}] = 8,98 \text{ at.-mg./lit.}$$

$$[\text{Ni}] = 97,42 \text{ at.-mg./lit.}$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [6[\text{Cu}] + 6[\text{Ni}] + 3[\text{Fe}] + 1267] \text{ mol.-mg./lit.}$$

$$[\text{Cu}] \text{ variable.}$$

|                                                      |      |      |      |      |      |       |
|------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|-------|
| Concentrations initiales du cuivre en at.-mg./lit. . | 5,8  | 11,6 | 23,2 | 46,5 | 80   | 232,5 |
| Log $c_{Cu}$ . . . . .                               | 2,88 | 1,1  | 1,39 | 1,63 | 1,82 | 0,13  |
| Log $C_{Cu}$ . . . . .                               | 0,76 | 1,06 | 1,36 | 1,66 | 1,90 | 2,36  |

## SYSTÈME NICKEL-CUIVRE

**Cuivre** ADSORBÉ EN FONCTION DU CUIVRE EN SOLUTION A L'ÉQUILIBRE POUR DIVERSES CONCENTRATIONS DU NICKEL EN SOLUTION

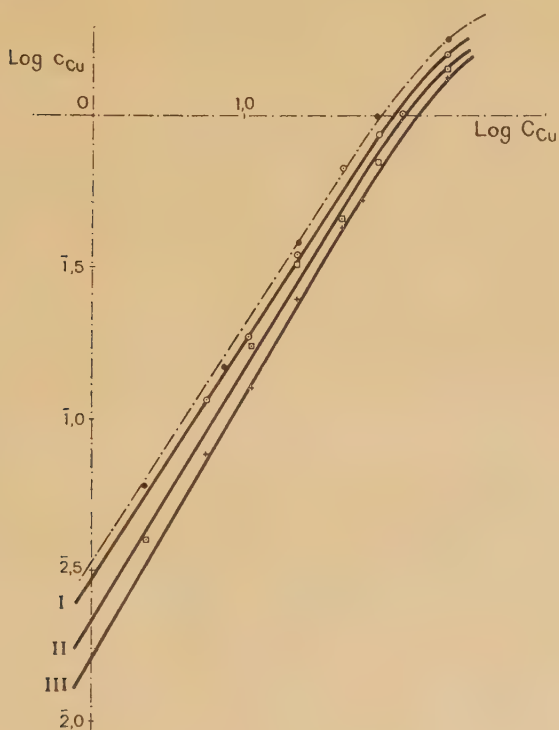


Fig. 16.

Concentrations du nickel en solution :

Courbe I : 8,62 at.-mg./lit.

Courbe II : 33,9 at.-mg./lit.

Courbe III : 97,42 at.-mg./lit.

Ces expériences ne permettent pas la détermination directe de l'influence du nickel *seul* sur l'adsorption du *cuivre*. En effet, pour une même valeur du cuivre en solution, la quantité d'ammoniaque :

$$[6[\text{Cu}] + 6[\text{Ni}] + 3[\text{Fe}] + \text{un excès constant}]$$

varie par rapport à  $6[\text{Cu}]$  lorsque  $[\text{Ni}]$  varie. Par conséquent, d'une courbe à l'autre, les conditions de milieu varient par rapport au cuivre, non seulement par la présence du nickel, mais encore par l'apport correspondant d'ammoniaque, et finalement nous observons l'influence des deux facteurs réunis.

Une telle étude ne serait d'ailleurs pas réalisable, même en introduisant par exemple une quantité d'ammoniaque présentant un excès constant non plus sur  $6[[\text{Cu}] + [\text{Ni}]]$  mais sur  $6[\text{Cu}]$  seul. En effet, le sel de nickel utilise une fraction de l'ammoniaque pour se maintenir en solution, et la coordinence du complexe formé varie avec le rapport  $\frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{Ni}]}$ . La quantité d'ammoniaque qui initialement serait

la même pour une même valeur du cuivre en solution varierait plus ou moins selon que la concentration du nickel introduit serait plus ou moins grande. Finalement, nous observerions de nouveau l'action combinée du nickel et de l'ammoniaque.

Si l'influence du nickel seul n'est pas observable expérimentalement, nous pouvons toutefois avoir une idée de son ordre de grandeur. Il suffit pour cela de comparer l'isotherme d'adsorption du *cuivre* en présence d'une certaine quantité de nickel à l'isotherme d'adsorption simple du *cuivre* pour des concentrations identiques en ammoniaque introduite.

Le réseau d'isothermes de la figure 13 nous donne les valeurs du *cuivre* adsorbé en fonction de la concentration de l'ammoniaque. Ce réseau peut être complété comme il a été fait plus haut déjà dans un autre but <sup>(1)</sup> à l'aide des tableaux XXIV à XXX et du suivant :

---

(<sup>1</sup>) Voir note 1, p. 77.

TABLEAU XLIII (1)

Concentrations initiales :

$$[\text{Fe}] = 8,98 \text{ at.-mg./lit.}$$

$$[\text{Ni}] = 0.$$

$$[\text{NH}^4\text{OH}] = [6[\text{Cu}] + 3[\text{Fe}] + 1267] \text{ mol.-mg./lit.}$$

$$[\text{Cu}] \text{ variable.}$$

|                                                    |       |      |       |      |        |      |
|----------------------------------------------------|-------|------|-------|------|--------|------|
| Concentrations initiales du cuivre en at.-mg./lit. | 2,32  | 7,88 | 23,25 | 80   | 232,54 | 507  |
| Log $c_{\text{Cu}}$ . . . .                        | 2,80  | 1,22 | 1,59  | 1,95 | 0,27   | Cu ↓ |
| Log $C_{\text{Cu}}$ . . . .                        | 0,355 | 0,86 | 1,36  | 1,90 | 2,36   | —    |

Chaque isotherme de la figure 13 peut nous fournir une valeur  $C_{\text{Cu}}$  du *cuivre* adsorbé pour une concentration arbitrairement choisie en ammoniacque et en particulier, par extrapolation, celles correspondant aux concentrations suivantes :

$$1^0 [6[\text{Cu}] + 6[8,62] + 3[\text{Fe}] + 1267] \text{ mol.-mg./lit.}$$

$$2^0 [6[\text{Cu}] + 6[33,9] + 3[\text{Fe}] + 1267] \text{ mol.-mg./lit.}$$

$$3^0 [6[\text{Cu}] + 6[97,42] + 3[\text{Fe}] + 1267] \text{ mol.-mg./lit.}$$

où 8,62-33,9 et 97,42 sont les trois concentrations étudiées du nickel.

Ces valeurs  $c_{\text{Cu}}$  et celles correspondantes de  $C_{\text{Cu}}$  vont nous permettre de construire la courbe logarithmique de l'adsorption simple du *cuivre* pour des concentrations en ammoniacque introduite identiques à celles fixées dans l'adsorption simultanée en présence de nickel.

Les résultats sont les suivants :

$$1^0 [\text{NH}^4\text{OH}] = [6[\text{Cu}] + 6[8,62] + 3[\text{Fe}] + 1267] \text{ mol.-mg./lit.}$$

(1) Les valeurs de ce tableau n'ont pas été portées sur la figure 16. Elles ne sont pas rigoureusement comparables à celles des tableaux XL à XLII puisqu'ici l'excès d'ammoniacque reste constant par rapport au cuivre.

Les valeurs numériques trouvées diffèrent peu de celles du tableau XLIII, la présence supplémentaire en solution de  $6[8,62]$  mol.-mg./lit. d'ammoniaque n'ayant qu'une faible influence sur l'adsorption, étant donné la concentration déjà très grande de ce réactif.

$$2^{\circ} [\text{NH}_4\text{OH}] = [6[\text{Cu}] + 6[33,9] + 3[\text{Fe}] + 1267] \text{ mol.-mg./lit.}$$

Les valeurs numériques diffèrent toujours peu de celles du tableau XLIII, toutefois elles se trouvent condensées dans le tableau suivant :

Concentrations initiales :

$$[\text{Fe}] = 8,98 \text{ at.-mg./lit.}$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [6[\text{Cu}] + 6[33,9] + 3[\text{Fe}] + 1267] \text{ mol.-mg./lit.}$$

$$[\text{Ni}] = 0$$

$$[\text{Cu}] \text{ variable}$$

| Concentrations initiales du cuivre en at.-mg./lit. . . . . | 2,32 | 7,88 | 23,25 | 78,8 | 232,54 |
|------------------------------------------------------------|------|------|-------|------|--------|
| Log $c_{\text{Cu}}$ . . . . .                              | 2,78 | 1,17 | 1,58  | 0,0  | 0,26   |
| Log $C_{\text{Cu}}$ . . . . .                              | 0,35 | 0,89 | 1,36  | 1,89 | 2,36   |

La courbe représentative est celle tracée en pointillé sur la figure 16.

$$3^{\circ} [\text{NH}_4\text{OH}] = [6[\text{Cu}] + 6[97,42] + 3[\text{Fe}] + 1267] \text{ mol.-mg./lit.}$$

Ici, les différences sont un peu plus appréciables, l'accroissement de concentration de l'ammoniaque étant relativement plus grand. Mais les valeurs numériques trouvées sont peut-être moins exactes, car nous avons dû extrapoler cette fois assez loin du dernier point expérimental. De plus, une erreur même légère sur les faibles valeurs du  $c_{\text{Cu}}$ , entraîne une erreur notable sur Log  $c_{\text{Cu}}$ .

Les valeurs calculées sont les suivantes :

TABLEAU XLV

Concentrations initiales :

$$[\text{Fe}] = 8,98 \text{ at.-mg./lit.}$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [6[\text{Cu}] + 6[33,97] + 3[\text{Fe}] + 1267] \text{ mol.-mg./lit.}$$

$$[\text{Ni}] = 0$$

$$[\text{Cu}] \text{ variable}$$

| Concentrations initiales du cuivre en at. mg./lit . . . . . | 2,32 | 7,88  | 23,25 | 78,8 | 232,54 |
|-------------------------------------------------------------|------|-------|-------|------|--------|
| Log $c_{\text{Cu}}$ . . . . .                               | 2,74 | 1,145 | 1,53  | 1,90 | 0,26   |
| Log $C_{\text{Cu}}$ . . . . .                               | 0,36 | 0,895 | 1,36  | 1,89 | 2,36   |

La courbe représentative se trouve sensiblement confondue avec l'isotherme d'adsorption du *cuivre* en présence de 8,6 at.-mg./lit. de nickel et n'a pu être tracée sur le graphique.

Dé l'ensemble de ces résultats il ressort, que pour une même valeur du cuivre en solution, la quantité de *cuivre* adsorbé, en équilibre avec la phase liquide est dans tous les cas inférieure, en présence de nickel, à ce qu'elle serait en l'absence de celui-ci, toutes les autres conditions étant maintenues les mêmes.

Les diverses concentrations du nickel envisagées imposent à la courbe représentative du phénomène les caractéristiques suivantes :

| Concentrations du nickel en at.-mg./lit. | Log $k_{\text{Cu}}$ | $m_{\text{Cu}}$ |
|------------------------------------------|---------------------|-----------------|
| 8,62                                     | 2,47                | 0,77            |
| 33,9                                     | 2,34                | 0,82            |
| 97,42                                    | 2,21                | 0,85            |

alors qu'en l'absence de nickel, nous aurions pour les deux premières isothermes, les valeurs :

$$\text{Log } k_{\text{Cu}} = \overline{2,52} \quad m_{\text{Cu}} = 0,76$$

et pour la troisième, approximativement :

$$\text{Log } k_{\text{Cu}} = \overline{2,48} \quad m_{\text{Cu}} = 0,77.$$


---

## TROISIÈME PARTIE

### ADSORPTION PAR LE BIOXYDE DE MANGANÈSE PRÉALABLEMENT PRÉCIPITÉ

Nous exposerons dans cette dernière partie :

A. L'adsorption du *manganèse divalent* par le bioxyde de manganèse.

B. L'existence d'un équilibre d'adsorption.

C. Le déplacement de l'équilibre d'adsorption.

D. L'existence d'un équilibre de déplacement.

Compléments utiles de l'étude sur l'adsorption simultanée exposée plus haut.

#### A. — Etude de l'adsorption du *manganèse divalent* par le bioxyde de manganèse précipité.

Le bioxyde de manganèse obtenu par voie humide n'est jamais pur, mais répond à la formule  $MnO^{2-\varepsilon}$ , où  $\varepsilon$  varie avec les conditions de précipitation <sup>(1)</sup>. Si la solution au sein de laquelle se forme le pseudo-bioxyde ne contient aucun électrolyte étranger, l'impureté est uniquement constituée par de l'oxyde manganeux  $MnO$  qui se trouve adsorbé. Par variation des conditions de précipitation :  $p_H$ , dilution, température, électrolytes étrangers, la quantité de  $Mn^{II}$  adsorbé varie, et la formule du pseudo-bioxyde tend d'une façon

---

(1) M. GELOSO, *Ann. de Chim.* (10), t. VI (1926), 367.

continue vers  $\text{MnO}^2$ . Mais le maximum du  $\text{Mn}^{\text{II}}$  adsorbé correspond à  $\text{MnO}^{1,988}$ , soit 1,2 de  $\text{Mn}^{\text{II}}$  pour 100 de manganèse total. L'étude systématique de l'adsorption du *manganèse divalent* par le bioxyde de manganèse ne peut donc pas être entreprise par précipitation directe, ses limites de variation étant dans ce cas trop restreintes. Elle n'est réalisable que par contact prolongé entre un pseudo-bioxyde et une solution d'un sel manganeux.

Une étude de ce genre a déjà été effectuée par J. Tillmans, P. Hirsch et F. Häffner <sup>(1)</sup> dans un tout autre but. Comme on le verra dans la suite, les conditions de milieu fixées par ces auteurs sont nettement différentes, de celles que nous avons été amené à utiliser.

*Préparation du matériel adsorbant.* — On prépare une grande quantité de bioxyde dont la formule se rapproche autant que possible de  $\text{MnO}^2$ . A cet effet, on précipite à l'ébullition, par le persulfate d'ammonium, une solution très peu sulfurique de sulfate manganeux.

Les conditions exactes sont les suivantes :

On prélève 100 cm<sup>3</sup> d'une solution de sulfate manganeux, à 2,3 g. de manganèse dans 100 cm<sup>3</sup> et 25 cm<sup>3</sup> d'une solution d'acide sulfurique  $\frac{12}{5}$  N.

On étend à 2 litres et porte à l'ébullition. On précipite par 100 g. de persulfate d'ammonium pur, maintient l'ébullition pendant 20 minutes chronométrées, et filtre rapidement. On lave ensuite à l'eau froide pour éviter l'agglomération des particules <sup>(2)</sup>, jusqu'à ce que les eaux de lavages soient neutres au tournesol. Le précipité est alors repris par un certain volume d'eau distillée (2 litres exactement) et recueilli dans un flacon de grande capacité. On agite violemment pour

(1) J. TILLMANS, P. HIRSCH et F. HÄFFNER, Sur la démanganisation des eaux potables. *Gas und Wasserfach*, 1927.

(2) J. LÖEB, *Les Protéines* (F. Alcan, 1924), p. 72.

assurer l'homogénéité de la suspension. Le bioxyde ainsi préparé constitue ce que nous appellerons, comme J. Tillmans, le « bioxyde de manganèse lixivié ». On le conserve dans un thermostat, à la température à laquelle il doit être ultérieurement utilisé.

Pour chacune de nos expériences, nous prélevons un volume donné ( $50\text{ cm}^3$ ) de cette suspension, *en ayant soin d'agiter fortement* avant chaque prélèvement. Nous avons ainsi un matériel adsorbant dont la nature est sensiblement comparable d'une expérience à l'autre (au vieillissement près, comme nous le verrons par la suite).

*Remarque.* — Nous avons signalé déjà l'influence considérable du degré de pureté du persulfate d'ammonium utilisé, soit sur l'ordre de grandeur de l'attaque acide à l'ébullition (première partie, ch. I) soit sur les quantités d'électrolytes adsorbés par le bioxyde de manganèse au cours de la précipitation (ch. II). Elle se révèle ici de toute première importance. Ainsi, il est arrivé que deux persulfates de même titre en oxygène disponible nous ont conduit l'un à un précipité fin se maintenant facilement en suspension, l'autre à un précipité plus grossier tombant rapidement. Seules les suspensions à grains fins permettent de faire des prélèvements comparables. Dans ces derniers cas, les expériences de contrôle ont été nettement satisfaisantes : Sur  $115\text{ mg.}$  de manganèse (c'est la quantité contenue dans  $50\text{ cm}^3$  de bioxyde lixivié), prélevés intentionnellement soit à différents niveaux, soit encore au début et à la fin de l'utilisation d'une dose, l'ordre de grandeur des écarts constatés est au maximum de  $1\text{ mg.}$

La nouvelle méthode offre certains avantages. Elle permet :

1° D'éviter la présence dans la solution, des produits de décomposition du persulfate d'ammonium.

2° D'éviter l'acidité très grande qui se trouve imposée dans la méthode de précipitation directe, par l'emploi du persulfate. On a pu ainsi obtenir des adsorptions notables,

même pour de faibles concentrations du manganèse dans la phase liquide.

3° De choisir arbitrairement la température d'adsorption.

I. *Acidité constante.* — Nous proposant d'étudier non seulement l'adsorption du *manganèse divalent*, mais aussi son déplacement par un sel de cuivre nous sommes limités dans l'échelle des acidités décroissantes, par la précipitation hydrolytique de l'oxyde de cuivre.

D'autre part, pour n'amener aucun ion nouveau au contact du bioxyde de manganèse, nous avons essayé de réaliser un mélange tampon : acide sulfurique — sulfate acide d'ammonium. Dans ce but, nous avons suivi électrométriquement la neutralisation par une solution titrée d'ammoniaque de solutions diversement diluées d'acide sulfurique.

Les résultats nous ont renseigné sur l'existence de deux mélanges de pouvoirs tampons relativement faibles, suffisants toutefois pour l'étude que nous projetions.

Le détail des mesures est donné dans les tableaux I et II.

*Tampon de  $p_H$  environ 1,4.*

TABLEAU I

Nous versons l'ammoniaque ( $n$  cm<sup>3</sup>) dans la solution acide diluée, et nous mesurons les forces électromotrices (E) entre la solution étudiée (électrode à quinhydrone) et une électrode au calomel (KCl saturé) :  $T = 18^\circ \text{C}$ .

Le mélange qui en résulte a pour chaque addition la composition suivante :

10 cm<sup>3</sup> d'une solution 12 (N) SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>

190 cm<sup>3</sup> d'eau distillée

$n$  cm<sup>3</sup> d'une solution environ  $\frac{11}{40}$  (N) d'NH<sup>4</sup>OH

| $n$ | E     | $n$ | E     | $n$ | E     | $n$ | E     |
|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|
| 0   | 388   | 16  | 383,5 | 29  | 378   | 42  | 374,5 |
| 2   | 387   | 17  | 383,5 | 30  | 378   | 43  | 374,5 |
| 4   | 387   | 18  | 383   | 31  | 377   | 44  | 374   |
| 6   | 386,5 | 19  | 382,5 | 32  | 377   | 46  | 373   |
| 7   | 386   | 20  | 382   | 33  | 376,5 | 47  | 372,5 |
| 8   | 385,5 | 21  | 381,5 | 34  | 376   | 49  | 371,5 |
| 9   | 385,5 | 22  | 380,5 | 35  | 376   | 50  | 371   |
| 10  | 385   | 23  | 380   | 36  | 376   | 54  | 370   |
| 11  | 384,5 | 24  | 379,5 | 37  | 375,5 | 56  | 368,5 |
| 12  | 384,5 | 25  | 379   | 38  | 375,5 | 60  | 366,5 |
| 13  | 384   | 26  | 379   | 39  | 375   |     |       |
| 14  | 383,5 | 27  | 378,5 | 40  | 375   |     |       |
| 15  | 385,5 | 28  | 378   | 41  | 374,5 |     |       |

Le tableau I nous révèle l'existence d'un mélange tampon de  $p_H$  moyen 1,37 ( $E_{18} = 375$  millivolts), lorsque la solution contient  $40 \text{ cm}^3$  d' $\text{NH}_4\text{OH}$   $\frac{11}{40}$  N pour  $10 \text{ cm}^3$  d' $\text{SO}_4\text{H}_2$   $\frac{12}{5}$  N. Le pouvoir tampon s'exerce entre deux limites comprenant entre elles un intervalle d'environ 6 molécules-milligrammes. N'ayant à attendre au cours de l'adsorption qu'un apport d'acide, nous constituerons donc un mélange dont la composition est voisine de la composition limite vers les acidités décroissantes. Soit :

$$10 \text{ cm}^3 \text{ SO}_4\text{H}_2 \frac{12}{5} \text{ N},$$

$$50 \text{ cm}^3 \text{ NH}_4\text{OH} \frac{11}{40} \text{ N},$$

$$190 \text{ cm}^3 \text{ eau distillée.}$$

*Vérification.* — Nous avons contrôlé par un apport d'acide que le milieu ainsi constitué était bien tamponné :  $50 \text{ cm}^3$  du tampon dilués à  $200 \text{ cm}^3$  et traités par une solution  $\frac{12}{50}$  N  $\text{SO}_4\text{H}_2$  ont donné les résultats suivants ;

| $n$ | E     | $n$ | E     |
|-----|-------|-----|-------|
| 0   | 368,5 | 14  | 373   |
| 2   | 369   | 16  | 374   |
| 4   | 369,5 | 18  | 374,2 |
| 6   | 370   | 20  | 374,5 |
| 8   | 371   | 22  | 376   |
| 10  | 372   | 24  | 376,5 |

*Tampon de  $p_H$  environ 0,6.*

TABLEAU II

Composition du mélange :

50 cm<sup>3</sup> d'une solution d' $\text{SO}^4\text{H}^2 \frac{12}{5}$  N,

150 cm<sup>3</sup> d'eau distillée,

$n$  cm<sup>3</sup> d'une solution d' $\text{NH}^3\text{OH} \frac{11}{5}$  N.

| $n$ | E   | $n$ | E     | $n$ | E     |
|-----|-----|-----|-------|-----|-------|
| 0   | 422 | 20  | 417   | 40  | 410   |
| 2   | 421 | 22  | 416   | 42  | 408   |
| 5   | 421 | 24  | 416   | 44  | 406   |
| 7   | 423 | 26  | 416   | 46  | 405,5 |
| 10  | 422 | 28  | 415   | 48  | 404   |
| 12  | 420 | 30  | 414   | 50  | 402   |
| 14  | 419 | 32  | 413,5 | 52  | 401   |
| 16  | 418 | 34  | 412,5 | 54  | 399   |
| 18  | 418 | 36  | 412   | 56  | 395   |

Le tableau II nous indique l'existence d'un mélange tampon de  $p_H$  moyen 0,56 lorsque la solution contient 20 cm<sup>3</sup> d' $\text{NH}^4\text{OH}$  environ  $\frac{11}{5}$  N pour 50 cm<sup>3</sup> d' $\text{SO}^4\text{H}^2 \frac{12}{5}$  N.

..

Les deux tampons ainsi préparés seront utilisés dans des conditions de dilution un peu différentes. Ainsi nous en prélèverons toujours 50 cm<sup>3</sup> que nous étendrons à 125 cm<sup>3</sup>. Il a donc fallu déterminer les  $p_H$  correspondants à ces nouvelles conditions. Nous avons trouvé : 1,38 pour l'un et 0,60 pour l'autre<sup>(1)</sup>.

Nous avons de plus vérifié :

1° que le  $p_H$  du système n'était pas modifié par l'apport

---

(1) C'est précisément dans ces conditions de dilution que nous avons étudié l'attaque acide (Première partie, chapitre I).

dans la solution d'une certaine quantité de sulfate manganoux ou de sulfate de cuivre ;

2<sup>o</sup> que le  $p_{H}$  restait effectivement constant au cours de l'adsorption.

Ainsi nous avons à 24° C.

Avant adsorption  $E = 372$  millivolts.

Après adsorption de 4,7 mg. de  $Mn^{II}$ ,  $E = 372$  millivolts.

Après adsorption successive de 4,1 mg. de  $Mn^{II}$  et 2,5 mg. de  $Cu$ ,  $E = 372$  millivolts.

II. *Température constante.* — Pour éviter toute surchauffe possible en un point, nous avons opéré dans un thermostat à eau, chauffé électriquement, la température (30,6° C.) étant maintenue constante à 1/5° près.

..

*Technique expérimentale.* — Les expériences ont été conduites de la manière suivante. Dans une fiole à large base, on introduit successivement :

50 cm<sup>3</sup> de bioxyde lixivié (correspondant à 115 mg. de manganèse).

+ 50 cm<sup>3</sup> de tampon.

+ 25 cm<sup>3</sup> d'une solution titrée de sulfate manganoux.

Il faut avoir soin d'introduire les solutions toujours dans le même ordre. Des essais ont conduit à des résultats différents selon que le tampon était introduit avant ou après la solution de sulfate manganoux. Ceci toutefois, pour des mesures faites après des durées de contact relativement faibles.

On prépare donc une série d'essais identiques, et on détermine en fonction du temps la quantité de *manganèse divalent* fixé par le bioxyde lixivié.

Les filtrations sont toujours faites sur un filtre de verre poreux et les lavages avec quelques centimètres cubes d'eau. Les dosages sont effectués sur la solution filtrée, par une

liqueur titrée d'acide arsénieux, après peroxydation en présence de nitrate d'argent. Ainsi, les quantités adsorbées sont connues par différence.

*Résultats expérimentaux.*

TABLEAU III

1<sup>o</sup> Adsorption à  $p_H = 1,4$ . Courbe A (fig. 17).

Concentration initiale du manganèse divalent en solution :  
5,75 mg. (sous forme de sulfate) dans 125 cm<sup>3</sup> de solution.

| Temps . . .                                                               | 15 m. | 50 m. | 2 h | 5 h | 22 h. | 26 h. | 41 h. 30 | 50 h. | 5 j. | 8 j. |
|---------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-----|-----|-------|-------|----------|-------|------|------|
| Manganèse restant en solution en mg. dans 125 cm <sup>3</sup> .           | 1,9   | 1,7   | 1,1 | 1,0 | 1,0   | 0,7?  | 0,9      | 0,9   | 1,5  | 2,95 |
| Manganèse divalent adsorbé en mg. (pour 125 cm <sup>3</sup> de solution). | 3,8   | 4,1   | 4,6 | 4,7 | 4,7   | 5,0?  | 4,8      | 4,8   | 4,2  | 2,8  |

2<sup>o</sup> Adsorption à  $p_H = 0,6$ . Courbe A' (fig. 17).

Concentration initiale du manganèse divalent en solution :  
5,75 mg. (sous forme de sulfate) dans 125 cm<sup>3</sup> de solution.

| Temps . . .                                                               | 1 h  | 2 h. | 3 h. | 5 h. | 8 h. | 15 h. | 24 h | 46 h | 5 j  |
|---------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|
| Manganèse restant en solution en mg. dans 125 cm <sup>3</sup>             | 3,95 | 3,75 | 3,75 | 3,75 | 3,75 | 3,65  | 3,85 | 3,85 | 4,69 |
| Manganèse divalent adsorbé en mg. (pour 125 cm <sup>3</sup> de solution). | 1,8  | 2,0  | 2,0  | 2,0  | 2,0  | 2,1   | 2,1  | 1,9  | 1,06 |

De l'examen des courbes il ressort que l'équilibre d'adsorption <sup>(1)</sup> est atteint assez rapidement. Ceci avait déjà été constaté par J. Tillmans <sup>(2)</sup> dans une étude analogue menée à  $p_H = 7$ .

<sup>(1)</sup> Nous montrerons plus loin, qu'il s'agit bien d'un *équilibre d'adsorption*.

<sup>(2)</sup> J. TILLMANS, P. HIRSCH et F. HÄFFNER, *loc. cit.*

Dans le cas envisagé, d'une concentration initiale de 5,75 mg. de manganèse divalent pour 125 cm<sup>3</sup> de solution, on constate après une cinquantaine d'heures environ, un certain accroissement de la quantité de Mn<sup>II</sup> en solution. Ceci est l'indice, soit d'une attaque acide par le tampon, soit encore d'une désorption sur le bioxyde lixivié.

ADSORPTION DU **Mn<sup>II</sup>** PAR LE BIOXYDE DE MANGANÈSE  
EN FONCTION DU TEMPS

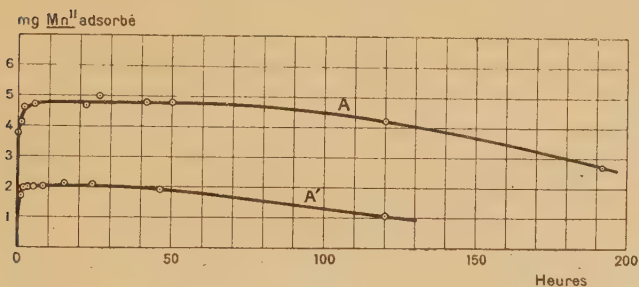


Fig. 17.

Courbe A : adsorptions à  $p_H = 1,4$

Courbe A' : adsorptions à  $p_H = 0,6$

Concentration initiale :

5,75 mg. de Mn<sup>II</sup> dans 125 cm<sup>3</sup> de solution.

Rien ne permet de penser que l'attaque acide soit négligeable. Nous savons seulement qu'elle est très faible en l'absence de substance adsorbée (Première partie, chapitre premier). D'autre part, nous avons remarqué au cours de cette étude, que deux expériences identiques faites sur un même bioxyde conduisent aux mêmes résultats ; effectuées sur deux bioxydes d'âges différents (même origine, mais séjour dans l'eau plus ou moins prolongé), elles conduisent à des résultats différents.

Exemple :

| Manganèse<br>introduit | Manganèse adsorbé en 5 heures <sup>(1)</sup><br>par 50 cm <sup>3</sup> de bioxyde lixivié |                |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
|                        | âgé d'un jour                                                                             | âgé de 8 jours |
| 5,75<br>23             | 4,7<br>5,25                                                                               | 4,3<br>4,7     |

<sup>(1)</sup> Les expériences précédentes montrent que cette durée est largement suffisante à l'établissement de l'équilibre

Ainsi, le bioxyde le plus âgé est celui qui adsorbe le moins.

Si on considère l'adsorption comme une mesure de grandeur d'une surface <sup>(1)</sup>, cet exemple montre qu'un bioxyde vieillissant seul subit en 8 jours une variation de surface d'environ 8,5 o/o (adsorption à  $p_H = 1,4$ , vieillissement préalable dans l'eau pure). Lorsque ce même bioxyde vieillit dans la solution contenant l'électrolyte adsorbable, on constate dans des conditions à peu près identiques de concentrations, une diminution apparente de l'adsorption qui correspondrait à une variation de surface de 40 o/o (adsorption à  $p_H = 1,4$  — vieillissement dans la même solution — tableau 3, p. 98). Seule a varié entre ces deux essais l'acidité de la solution au sein de laquelle a vieilli le bioxyde.

Comme il a été établi d'autre part, qu'une surface ayant adsorbé une substance se trouve en quelque sorte immunisée contre le vieillissement <sup>(2)</sup>, il en résulte, que l'acidité a joué

<sup>(1)</sup> Une telle influence du vieillissement sur l'adsorption a déjà été constatée dans d'autres circonstances : M. GUICHARD, *Bull. Soc. Chim.*, t. XIII, p. 647 (1922); M. GELOSO, *loc. cit.*, p. 407; A. BOUTARIC et Mlle G. PERREAU, *Rev. Gén. des Colloïdes* (1928), p. 7; A. DORMIANSKI et A. LAKOULEF, *Bull. Soc. Chim.*, 4<sup>e</sup> sér., t. XLIV, pp. 979-1023, (1928).

<sup>(2)</sup> M. GELOSO, *loc. cit.*, p. 409.

ici un rôle prépondérant. Le fait que pour un accroissement d'acidité on constate une variation plus grande encore : 50 o/o à  $p_H = 0,6$  (tableau 3, p. 98), confirme cette hypothèse.

Ainsi, la diminution de la quantité de  $Mn^{II}$  adsorbé, constatée lorsque le solide est maintenu en présence de la solution pendant une durée très supérieure à celle nécessaire à l'établissement de l'équilibre serait due surtout à une attaque du précipité par les acides, et non à une simple désorption.

Puisqu'en outre, la solution tampon de  $p_H = 1,4$  n'attaque que très faiblement le bioxyde de manganèse pur (Première partie, chapitre premier) ; qu'en présence d'électrolytes étrangers au contraire l'attaque est loin d'être négligeable, on peut trouver là une confirmation de l'action catalytique de la substance *adsorbée* sur l'attaque du bioxyde par les acides.

Une nouvelle confirmation nous est donnée par ce fait que nous avons pu constater au cours de nos expériences : l'attaque du bioxyde de manganèse par les acides est d'autant plus rapide que l'adsorption est plus importante. Ainsi, pour une concentration initiale de 5,75 mg. de  $Mn^{II}$  dans 125 cm<sup>3</sup> de solution le palier a une durée de 50 heures au moins (fig. 17) ; dans d'autres expériences effectuées en présence d'une concentration double du  $Mn^{II}$  en solution — et dont il est inutile de donner le détail ici — nous avons constaté une inflexion de la courbe après une vingtaine d'heures déjà.

Le degré oxydimétrique du bioxyde lixivié n'a pas été vérifié, puisque nous savons que d'après le mode de préparation il doit répondre à la formule  $MnO^x$  telle que :



On peut donc calculer facilement la quantité maxima de  $Mn^{II}$  fixé par le bioxyde au moment de sa précipitation : elle correspond à 1,38 mg. (pour les 115 mg. de manganèse total

contenus dans 50 cm<sup>3</sup> de bioxyde lixivié). Cette quantité est nettement dépassée dans l'adsorption par contact.

Enfin, l'étude de l'adsorption en fonction de la concentration montre que la saturation de la surface est atteinte déjà pour de faibles concentrations. Ainsi, pour un même bioxyde lixivié nous avons eu :

| Manganèse introduit<br>en mg. dans 125 cm <sup>3</sup> | Manganèse adsorbé<br>en mg. (dans 125 cm <sup>3</sup> ) |
|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 5,75                                                   | 4,7                                                     |
| 11,5                                                   | 4,9                                                     |
| 23                                                     | 4,9                                                     |

## B. — Existence d'un équilibre d'adsorption.

### I. — DÉPLACEMENT DE L'ADSORPTION

#### PAR ACCROISSEMENT DE CONCENTRATION

On a réalisé l'adsorption dans les conditions suivantes :

Concentrations initiales :

50 cm<sup>3</sup> de bioxyde lixivié,

50 cm<sup>3</sup> de solution tampon de  $p_H = 1,4$ ,

25 cm<sup>3</sup> de solution de sulfate manganoux (5,75 mg. de manganèse).

$$T = 31^{\circ} \text{C.}$$

Après établissement de l'équilibre (Durée de contact : 4 heures), on détermine dans un premier essai, la quantité  $r_{Mn}$  de manganèse restant en solution, et par différence la quantité  $a_{Mn}$  de  $Mn^{II}$  adsorbé, soient :

$$r_{Mn} = 1,05 \text{ mg.} \quad a_{Mn} = 5,75 - r_{Mn} = 4,7 \text{ mg.}$$

Dans un deuxième essai, on introduit une nouvelle quantité de sulfate manganoux <sup>(1)</sup> (4,25 mg. de Mn). La concen-

<sup>(1)</sup> Afin de rendre aussi faible que possible la variation de volume qui résulte de cette addition, on utilise ici une solution très concentrée de sulfate manganoux. On en introduit une quantité déterminée à l'aide d'une pipette de Cornec. Des mesures de contrôle ont montré une constance satisfaisante de la quantité ainsi introduite.

tration totale de manganèse se trouve ainsi portée au double environ de ce qu'elle était initialement.

Quatre heures après, cet échantillon est filtré et analysé :

$$r'_{\text{Mn}} = 4,4 \text{ mg.} \quad a'_{\text{Mn}} = (5,75 + 4,25) - r'_{\text{Mn}} = 5,6 \text{ mg. (1).}$$

Enfin, dans un troisième essai on introduit initialement la quantité totale de sulfate manganeux correspondant à :

$$5,75 + 4,25 = 10,0 \text{ mg. de manganèse.}$$

L'équilibre atteint, on filtre et on analyse :

$$r''_{\text{Mn}} = 4,4 \text{ mg.} \quad a''_{\text{Mn}} = 10,0 - r''_{\text{Mn}} = 5,6 \text{ mg.}$$

Ces expériences sont délicates à réaliser, la quantité de  $\text{Mn}^{11}$  adsorbé variant très peu avec la concentration de la solution. Il semble toutefois établi qu'un premier équilibre a été atteint avec  $a_{\text{Mn}} = 4,7 \text{ mg}$ , puis un second, par accroissement de concentration dans la phase liquide, avec  $a'_{\text{Mn}} = 5,6 \text{ mg}$ . En plus, de l'identité de  $a'_{\text{Mn}}$  et de  $a''_{\text{Mn}}$ , on est en droit de conclure que l'équilibre est le même qu'il soit atteint en un ou en plusieurs stades.

## II. — DÉPLACEMENT DE L'ADSORPTION PAR DIMINUTION DE CONCENTRATION

L'existence d'un *équilibre d'adsorption* ne sera toutefois réellement démontré, que si nous parvenons à déplacer cet équilibre à volonté, soit dans le sens d'une augmentation, soit dans le sens d'une diminution de la quantité de  $\text{Mn}^{11}$  condensé à la surface du bioxyde. C'est pourquoi nous avons entrepris de nouvelles expériences.

L'adsorption a été réalisée dans les conditions suivantes :

(1) Les résultats trouvés au cours de cette étude ne sont pas rigoureusement comparables à ceux mentionnés précédemment, car ils n'ont pas été obtenus avec le même bioxyde.

Concentrations initiales :

50 cm<sup>3</sup> de bioxyde lixivié,

50 cm<sup>3</sup> de solution tampon ( $p_H = 1,4$ ),

25 cm<sup>3</sup> de solution de sulfate manganoux (23 mg. de manganèse).

$$T = 31^{\circ} \text{C.}$$

Un premier essai est soumis à l'analyse, après une durée de contact de 4 heures.

$$r_{\text{Mn}} = 20,7 \text{ mg.}$$

$$a_{\text{Mn}} = 23 - r_{\text{Mn}} = 2,3 \text{ mg.}$$

Un deuxième essai est centrifugé après la même durée de contact, lavé par centrifugation, et remis en suspension dans le mélange suivant :

50 cm<sup>3</sup> de solution tampon ( $p_H = 1,4$ ),

75 cm<sup>3</sup> d'eau distillée.

Les conditions de volume et d'acidité sont conservées ; le  $\text{Mn}^{II}$  a disparu de la solution.

On étudie la composition de la phase liquide en fonction du temps. Si du manganèse reparait, c'est qu'il tend à s'établir un nouvel équilibre de répartition entre le solide et le liquide.

Les résultats sont les suivants :

1<sup>o</sup> Après 11 h. 30 :

$$r'_{\text{Mn}} = 1,95 \text{ mg.}$$

$$a'_{\text{Mn}} = a_{\text{Mn}} - r'_{\text{Mn}} = 0,34 \text{ mg.}$$

2<sup>o</sup> Après 21 heures :

$$r'_{\text{Mn}} = 2,36 \text{ mg.}$$

$$\text{soit : } r'_{\text{Mn}} > a_{\text{Mn}}$$

Bien que les mesures n'aient pas été effectuées systématiquement en fonction du temps, on est en droit de supposer, d'après tous les résultats expérimentaux obtenus jusqu'à présent, qu'au bout de 11 h. 30 le système se trouvait encore à l'équilibre. La quantité de manganèse trouvée dans la solution après 21 heures de contact peut non seulement s'expliquer par une attaque acide, bien que la quantité de  $\text{Mn}^{II}$  adsorbé agissant catalytiquement soit faible, mais aussi par

le fait que le précipité étudié contenait forcément un peu de  $Mn^{II}$  adsorbé au moment de sa formation.

De l'ensemble de ces mesures il résulte finalement que par digestion du bioxyde de manganèse lixivié dans une solution tamponnée de sulfate manganeux on provoque une adsorption de  $Mn^{II}$ . Le phénomène donne lieu à un *équilibre*. Celui-ci peut être *déplacé* à volonté par simple variation de concentration dans la phase liquide <sup>(1)</sup>.

### C. — Déplacement de l'adsorption par addition d'une solution de sulfate de cuivre.

Nous avons déjà mentionné le lien qui semble exister entre l'électivité de l'adsorption et la faculté de déplacement. Le *cuivre*, moins adsorbable que le *fer* à molarité égale en solution à l'équilibre, déplace au cours de son adsorption plus de  $Mn^{II}$  que ne le ferait le *fer* <sup>(2)</sup>. Le cuivre s'impose donc de préférence au fer dans l'étude que nous entreprenons du déplacement du *manganèse* adsorbé sur le bioxyde.

#### I. — ÉTUDE DU PHÉNOMÈNE EN FONCTION DU TEMPS

Les adsorptions ont été réalisées dans les conditions suivantes :

50 cm<sup>3</sup> de bioxyde lixivié,  
50 cm<sup>3</sup> de solution tampon,  
25 cm<sup>3</sup> de solution de sulfate manganeux (5,75 mg. de manganèse).

---

<sup>(1)</sup> Une étude du même genre a déjà été réalisée par J. TILLMANS, P. HIRSCH et F. HÄFFNER, *loc. cit.* Dans leur très intéressant mémoire, ces auteurs ont étudié le déplacement de l'équilibre par diminution de concentration, mais en provoquant une dilution de toute la préparation. Notre technique nous semble plus rigoureuse. Elle évite la variation d'adsorption par changement de volume qui peut se superposer au phénomène étudié. Ils ont toutefois montré que l'équilibre atteint en un ou deux stades est le même. Ils n'ont pas envisagé le cas du déplacement de l'équilibre par accroissement de concentration.

<sup>(2)</sup> V. M. GELOSO, *loc. cit.*, p. 386.



TABLEAU VI

*Cuivre introduit* = 132,2 mg. dans 125 cm<sup>3</sup> de solution.

| Durées de contact .                                                             | 0   | 15 m. | 1 h. | 5 h. | 16 h. 10 | 24 h. | 28 h. | 48 h. | 4 j. | 7 j. |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----|-------|------|------|----------|-------|-------|-------|------|------|
| <i>Mn</i> <sup>II</sup> adsorbé en mg. (pour 125 cm <sup>3</sup> de solution) . | 4,3 | 2,5   | 2,4  | 2,4  | 2,1      | 2,0   | 2,0   | 1,8   | 1,55 | »    |
| <i>Cuivre</i> adsorbé en mg (pour 125 cm <sup>3</sup> de solution)              | —   | 9,3   | 9,5  | 10,8 | 9,8      | 8,8   | 9,3   | 7,5   | 6,5  | 3,0  |

De l'examen des chiffres il ressort nettement qu'il s'établit rapidement d'ailleurs un certain état d'équilibre ; la quantité de *Mn*<sup>II</sup> déplacé étant d'autant plus importante que la quantité de *cuivre* fixé sur le précipité est plus grande.

*Remarque.* — Etant donné la rapidité avec laquelle s'établit l'équilibre de déplacement, il faut avoir soin d'agiter fortement pendant l'introduction du sulfate de cuivre.

2<sup>o</sup> Adsorption à  $p_H = 0,6$ .  $T = 31,6$  C.

TABLEAU VII

*Cuivre introduit* = 59,5 mg. dans 125 cm<sup>3</sup> de solution.

| Durées de contact .                                                                   | 0   | 1 h. | 2 h. | 4 h.    | 25 h. | 4 j. | 8 j. |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|------|------|---------|-------|------|------|
| <i>Manganèse</i> divalent adsorbé en mg. (pour 125 cm <sup>3</sup> de solution) . . . | 2,0 | 1,6  | 1,6  | 1,55    | 1,6   | 1,14 | 0,9  |
| <i>Cuivre</i> adsorbé en mg. (pour 125 cm <sup>3</sup> de solution) . . .             | —   | 2,5  | 2,5  | 2,8 (?) | 2,6   | »    | »    |

## CONCLUSIONS

L'équilibre de déplacement est atteint rapidement quel que soit le  $p_H$ .

Pour un même  $p_H$ , la durée du palier d'équilibre varie en sens inverse de la concentration de l'électrolyte étranger (tableaux IV, V, VI). Ici encore, l'attaque acide est influencée par la présence des substances *adsorbées*. L'action catalytique est plus marquée en présence de  $Mn^{II}$  et *cuivre* adsorbés, qu'en présence de  $Mn^{II}$  seul.

Pour une même concentration initiale de l'électrolyte étranger le déplacement relatif du  $Mn^{II}$  adsorbé paraît sensiblement indépendant du  $p_H$ .

Ainsi, pour une concentration initiale du manganèse de 5,75 mg. (dans 125 cm<sup>3</sup>) et une concentration initiale du cuivre de 59,5 mg. (dans 125 cm<sup>3</sup>). Nous avons :

4,3 mg. de  $Mn^{II}$  adsorbé avant déplacement  
et 3,3 mg. de  $Mn^{II}$  adsorbé à l'équilibre de déplacement ;

$$\left. \vphantom{\begin{array}{l} 4,3 \text{ mg. de } Mn^{II} \text{ adsorbé avant déplacement} \\ \text{et } 3,3 \text{ mg. de } Mn^{II} \text{ adsorbé à l'équilibre de déplacement} \end{array}} \right\} \text{ à } p_H = 1,4$$

2,0 mg. de  $Mn^{II}$  adsorbé avant déplacement  
et 1,6 mg. de  $Mn^{II}$  adsorbé à l'équilibre de déplacement.

$$\left. \vphantom{\begin{array}{l} 2,0 \text{ mg. de } Mn^{II} \text{ adsorbé avant déplacement} \\ \text{et } 1,6 \text{ mg. de } Mn^{II} \text{ adsorbé à l'équilibre de déplacement} \end{array}} \right\} \text{ à } p_H = 0,6$$

Soit une variation relative d'environ 23 o/o à  $p_H = 1,4$  et d'environ 25 o/o à  $p_H = 0,6$ .

## II. — ETUDE DU PHÉNOMÈNE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DU SEL DE CUIVRE

Dans les expériences qui suivent, la concentration initiale du manganèse divalent en solution a été maintenue constante dans une même série de mesures. On introduit dans les solu-

tions en équilibre d'adsorption des quantités croissantes de sulfate de cuivre, et on détermine, à l'équilibre de déplacement, la quantité de *cuivre* adsorbé et la quantité de  $Mn^{II}$  simultanément déplacé.

Les résultats sont consignés dans les tableaux suivants :

1° *Adsorptions et déplacements à  $p_H = 1,4$   $T = 31,6$  C.*

a. *Concentration initiale du manganèse divalent*  
 $= 5,75$  mg. dans  $125\text{ cm}^3 = 0,84$  at.-mg./lit.

Courbe I. — Fig. 18

|                                                                   |      |      |       |      |       |       |
|-------------------------------------------------------------------|------|------|-------|------|-------|-------|
| Cuivre introduit en at.-mg./lit. . . . .                          | 0    | 0,72 | 2,30  | 6,99 | 16,77 | 33,84 |
| Cuivre adsorbé en at.-mg. (pour 1 litre de solution) . . . . .    | 0    | 0,20 | 0,35  | 0,62 | 0,77  | 1,04  |
| $Mn^{II}$ adsorbé en at.-mg. (pour 1 litre de solution) . . . . . | 0,58 | 0,52 | 0,465 | 0,39 | 0,35  | 0,32  |
| $Mn^{II}$ déplacé en at.-mg. (pour 1 litre de solution) . . . . . | —    | 0,06 | 0,115 | 0,19 | 0,23  | 0,26  |

b. *Concentration initiale du manganèse  $= 11,5$  mg.*  
dans  $125\text{ cm}^3 = 1,61$  at.-mg./lit.

Courbe II. — Fig. 18

|                                                                   |      |      |      |      |       |       |
|-------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|-------|-------|
| Cuivre introduit en at.-mg./lit. . . . .                          | 0    | 0,72 | 2,30 | 6,99 | 16,77 | 33,84 |
| Cuivre adsorbé en at.-mg. (pour 1 litre de solution) . . . . .    | 0    | 0,14 | 0,25 | 0,44 | 0,55  | 0,68  |
| $Mn^{II}$ adsorbé en at.-mg. (pour 1 litre de solution) . . . . . | 0,68 | 0,59 | 0,55 | 0,45 | 0,43  | 0,41  |
| $Mn^{II}$ déplacé en at.-mg. (pour 1 litre de solution) . . . . . | —    | 0,09 | 0,13 | 0,23 | 0,25  | 0,27  |

c. *Concentration initiale du manganèse* = 23 mg.  
dans 125 cm<sup>3</sup> = 3,32 at.-mg./lit.

Courbe III. — Fig. 18

|                                                                          |      |          |      |      |       |       |
|--------------------------------------------------------------------------|------|----------|------|------|-------|-------|
| Cuivre introduit en at.-mg./lit. . . . .                                 | 0    | 0,72     | 2,30 | 6,99 | 16,77 | 33,84 |
| Cuivre adsorbé en at.-mg. (pour 1 litre de solution) . . . . .           | 0    | 0,13     | 0,19 | 0,31 | 0,44  | 0,58  |
| Mn <sup>II</sup> adsorbé en at.-mg. (pour 1 litre de solution) . . . . . | 0,71 | 0,67 (?) | 0,59 | 0,49 | 0,465 | 0,45  |
| Mn <sup>II</sup> déplacé en at.-mg. (pour 1 litre de solution) . . . . . | —    | 0,04 (?) | 0,12 | 0,22 | 0,245 | 0,26  |

2° ADSORPTIONS ET DÉPLACEMENTS A  $p_H = 0,6$  T = 31,6 C.

*Concentration initiale de manganèse* = 11,5 mg.  
dans 125 cm<sup>3</sup> = 1,61 at.-mg./lit.

|                                                                          |      |      |      |      |       |       |
|--------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|-------|-------|
| Cuivre introduit en at.-mg./lit. . . . .                                 | 0    | 0,72 | 2,30 | 6,99 | 16,77 | 33,84 |
| Cuivre adsorbé en at.-mg. (pour 1 litre de solution) . . . . .           | 0    | 0,11 | 0,15 | 0,25 | 0,38  | 0,505 |
| Mn <sup>II</sup> adsorbé en at.-mg. (pour 1 litre de solution) . . . . . | 0,40 | 0,36 | 0,33 | 0,25 | 0,22  | 0,20  |
| Mn <sup>II</sup> déplacé en at.-mg. (pour 1 litre de solution) . . . . . | —    | 0,04 | 0,07 | 0,15 | 0,18  | 0,20  |

### CONCLUSIONS

Dans tous les systèmes binaires envisagés jusqu'ici, la concentration à l'équilibre de l'un des électrolytes pouvait être considéré comme constante. Il n'en est plus de même dans ces études de déplacement. La représentation logarithmique employée dans les cas précédents n'offrirait donc plus aucun intérêt. La plus suggestive nous paraît être celle de la

figure 18, où sont portées en abscisses les quantités de *cuivre* adsorbé et en ordonnées les quantités de  $Mn^{II}$  déplacé.

**$Mn^{II}$  DÉPLACÉ EN FONCTION DU *cuivre***  
SIMULTANÉMENT ADSORBÉ

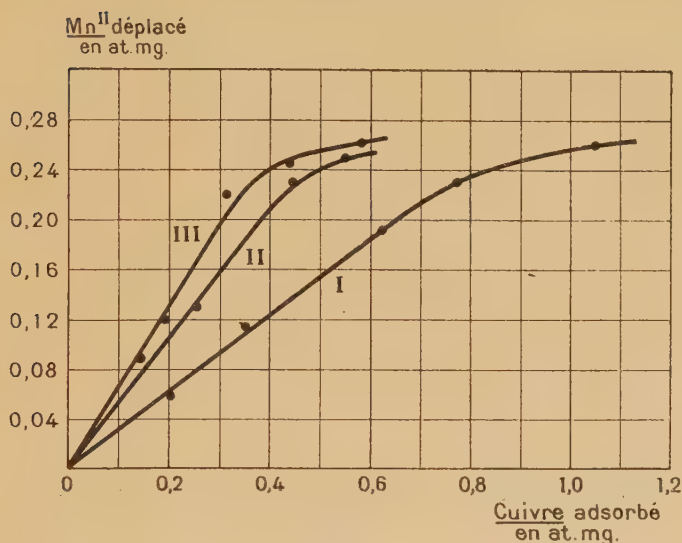


Fig. 18.

Concentrations initiales :

Courbe I : 0,84 at.-mg./lit. de  $Mn^{II}$

Courbe II : 1,16 at.-mg./lit. de  $Mn^{II}$

Courbe III : 3,32 at.-mg./lit. de  $Mn^{II}$

Pour une concentration donnée du manganèse initialement en solution, la quantité de  $Mn^{II}$  déplacé est tout d'abord proportionnelle à la quantité du *cuivre* fixé sur le précipité. La portion rectiligne du diagramme répond donc, en adoptant les conventions de M. Dubinin <sup>(1)</sup> à la relation :

$$\frac{b-y}{x} = K$$

<sup>(1)</sup> M. DUBININ, *Zeit. für Phys. Chem.*, 135 (1928), 24.

où :

$b$  est la quantité de  $Mn^{II}$  adsorbé en l'absence de cuivre ;  
 $y$  la quantité adsorbée en présence de cuivre pour une même concentration initiale en manganèse ;

$x$  la quantité de *cuivre* adsorbé,

et la conclusion de cet auteur se trouve en partie vérifiée. M. Dubinin suppose, en effet, qu'une molécule d'une substance déterminée recouvre, en se fixant sur l'adsorbant, une certaine surface bien définie du précipité. Une molécule d'une substance de nature différente recouvrira une surface différente. Autrement dit, à chaque unité de surface de l'adsorbant correspond un équivalent d'adsorption dépendant de la nature des substances offertes à l'adsorption. Il s'ensuit que si la surface de l'adsorbant n'est pas changée par la variation relative de concentration des substances en solution, les quantités respectivement adsorbées des deux constituants du mélange binaire devraient se représenter linéairement en fonction l'une de l'autre.

De nos mesures il ressort, qu'à *chaque concentration donnée* du manganèse initialement en solution correspond une relation du type de celle écrite plus haut, et finalement nous obtenons un réseau de droites (abstraction faite de la région du diagramme où ces droites s'incurvent).

La relation de M. Dubinin ne représente donc pas le phénomène dans tout son ensemble. Il est indispensable de tenir compte de la concentration dans la solution de l'électrolyte déplacé. Il serait intéressant de pouvoir maintenir *constante* cette concentration à l'équilibre, et de déterminer dans ces conditions les valeurs correspondantes du  $Mn^{II}$  déplacé et du *cuivre* adsorbé. Ceci n'est pas réalisable expérimentalement ; nos résultats ne nous permettent pas d'envisager la solution de ce problème. Toutefois, ils conduisent à cette conclusion, que la constante  $K$  de M. Dubinin varie avec la

concentration initiale en solution de l'électrolyte déplacé. La relation corrigée peut s'écrire :

$$\frac{b-y}{x} = f(C_T)$$

où  $C_T$  est la concentration totale de l'électrolyte déplacé.

\*  
..

#### ADSORPTION DU $Mn^{II}$ POUR DIVERSES CONCENTRATIONS DU CUIVRE EN SOLUTION CONSTANTES A L'ÉQUILIBRE

On a fait remarquer plus haut, que les résultats relatifs à l'influence de la concentration du cuivre sur le déplacement du  $Mn^{II}$  ne permettent pas de déterminer la loi de l'adsorption du *cuivre* dont le système binaire manganèse-cuivre (manganèse constant-cuivre variable) la concentration du manganèse en solution à l'équilibre ne pouvant pas être considérée comme constante.

Par contre, nous pouvons déterminer graphiquement la loi d'adsorption du *manganèse* dans ce même système, mais à cuivre constant et manganèse variable ; problème inverse du précédent. Par interpolation des courbes que nous obtenons en représentant les quantités de  $Mn^{II}$  restant adsorbé en fonction de la concentration du cuivre en solution à l'équilibre, on détermine les valeurs  $c_{Mn}$  du  $Mn^{II}$  adsorbé<sup>(1)</sup>. De la quantité de manganèse introduite à l'origine, il est facile de déduire par différence les concentrations  $C_{Mn}$  du manganèse restant en solution à l'équilibre.

Les valeurs ainsi déterminées sont condensées dans le tableau suivant et sur la figure 19.

---

(1) Nous ne donnerons pas ici le réseau de ces courbes, qui pour une concentration donnée du cuivre en solution à l'équilibre fournit trois valeurs de  $Mn^{II}$  adsorbé, correspondant chacune à trois concentrations initiales connues.

**Mn<sup>II</sup> ADSORBÉ EN FONCTION DU MANGANÈSE DIVALENT EN SOLUTION A L'ÉQUILIBRE, POUR DIVERSES CONCENTRATIONS DU CUIVRE EN SOLUTION constantes à l'équilibre**

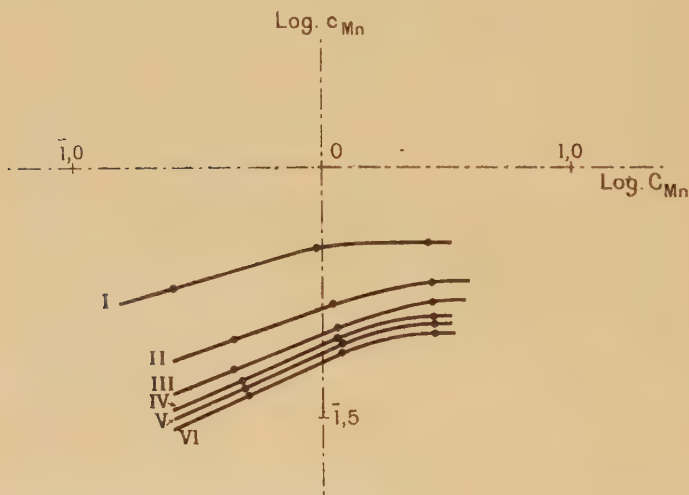


Fig. 19.

Concentrations du cuivre en solution :

- Courbes I : 0 at.-mg./lit.
- Courbes II : 2 at.-mg./lit.
- Courbes III : 4 at.-mg./lit.
- Courbes IV : 6 at.-mg./lit.
- Courbes V : 10 at.-mg./lit.
- Courbes VI : 15 at.-mg./lit.

La loi d'adsorption du *manganèse divalent* n'est pas modifiée dans sa forme par la présence du cuivre, seul l'ordre de grandeur du phénomène est changé.

| $C_{Cu}$ | $\text{Log } C_{Cu}$ | $c_{Mn}$ | $\text{Log } c_{Mn}$ | $C_{Mn}$ | $\text{Log } C_{Mn}$ |
|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|
| 0        | $-\infty$            | 0,582    | $\bar{1},765$        | 0,254    | $\bar{1},406$        |
| »        | »                    | 0,684    | $\bar{1},836$        | 0,926    | $\bar{1},967$        |
| »        | »                    | 0,713    | $\bar{1},854$        | 2,607    | 0,417                |
| 2        | 0,301                | 0,46     | $\bar{1},662$        | 0,44     | $\bar{1},64$         |
| »        | »                    | 0,54     | $\bar{1},732$        | 1,07     | 0,029                |
| »        | »                    | 0,59     | $\bar{1},770$        | 2,73     | 0,436                |
| 4        | 0,602                | 0,415    | $\bar{1},618$        | 0,46     | $\bar{1},662$        |
| »        | »                    | 0,485    | $\bar{1},686$        | 1,125    | 0,051                |
| »        | »                    | 0,53     | $\bar{1},727$        | 2,79     | 0,445                |
| 6        | 0,779                | 0,37     | $\bar{1},568$        | 0,47     | $\bar{1},672$        |
| »        | »                    | 0,455    | $\bar{1},658$        | 1,155    | 0,063                |
| »        | »                    | 0,50     | $\bar{1},699$        | 2,82     | 0,450                |
| 10       | 1                    | 0,36     | $\bar{1},556$        | 0,48     | $\bar{1},682$        |
| »        | »                    | 0,44     | $\bar{1},648$        | 1,17     | 0,068                |
| »        | »                    | 0,48     | $\bar{1},682$        | 2,84     | 0,453                |
| 15       | 1,176                | 0,35     | $\bar{1},544$        | 0,49     | $\bar{1},688$        |
| »        | »                    | 0,43     | $\bar{1},634$        | 1,18     | 0,072                |
| »        | »                    | 0,465    | $\bar{1},669$        | 2,855    | 0,455                |

#### D. — Existence d'un équilibre de déplacement.

Nous avons établi plus haut l'existence d'un *équilibre d'adsorption*, en montrant qu'il est possible de produire à volonté un changement de concentration dans le solide, par simple variation de même sens dans la phase liquide. Nous établirons de la même manière l'existence d'un *équilibre de déplacement*.

I. — ACTION D'UNE DIMINUTION DE CONCENTRATION  
DE L'ÉLECTROLYTE ÉTRANGER

On a réalisé l'adsorption dans les conditions suivantes :

50 cm<sup>3</sup> de bioxyde lixivié

50 cm<sup>3</sup> de solution tampon de  $p_H = 1,4$

25 cm<sup>3</sup> de solution titrée de sulfate manganeux (5,75 mg. de manganèse)

L'équilibre d'adsorption est atteint rapidement (tableau III). On introduit alors 59,5 mg. de cuivre sous forme de sulfate.

Un premier essai est soumis à l'analyse cinq heures après. On détermine la quantité  $r_{Mn, Cu}$  de manganèse en solution et la quantité  $a_{Cu}$  de *cuivre* adsorbé. On calcule la quantité  $a_{Mn, Cu}$  de *manganèse* adsorbé. Les résultats sont les suivants :

$$\begin{array}{ll} 1^0 r_{Mn, Cu} = 3,75 \text{ mg.} & a_{Mn, Cu} = 5,75 - r_{Mn, Cu} = 2,0 \text{ mg.} \\ & a_{Cu} = 2,9 \text{ mg.} \\ 2^0 r_{Mn, Cu} = 3,65 \text{ mg.} & a_{Mn, Cu} = 5,75 - r_{Mn, Cu} = 2,1 \text{ mg.} \\ & a_{Cu} = 3,2 \text{ mg.} \end{array}$$

Dans un deuxième essai soumis identiquement au même traitement le bioxyde est séparé de la solution par centrifugation, et lavé avec très peu d'eau. Les conditions de concentration à la surface de ce bioxyde sont alors celles déterminées plus haut :

$$a_{Mn, Cu} = 2,0 \text{ mg.} \quad a_{Cu} = 3,2 \text{ mg.}$$

Le bioxyde centrifugé et lavé est immédiatement mis en suspension dans une solution ayant la composition suivante :

50 cm<sup>3</sup> d'eau distillée.

50 cm<sup>3</sup> de solution tampon de  $p_H = 1,4$

25 cm<sup>3</sup> d'une solution de  $MnSO^+$  contenant exactement la quantité  $r_{Mn, Cu}$  de manganèse (déterminée plus haut).

Les conditions de concentration du manganèse sont ainsi maintenues les mêmes ; le cuivre a disparu de la solution.

Quinze heures après, le précipité est filtré, lavé avec très peu d'eau, et soumis à l'analyse :

$$\begin{aligned} r'_{\text{Mn, Cu}} &= 3,41 & a'_{\text{Mn, Cu}} &= 5,75 - r'_{\text{Mn, Cu}} = 2,34 \text{ mg.} \\ a'_{\text{Cu}} &= 1,0 \text{ mg.} \end{aligned}$$

Nous obtenons en résumé :

$$\begin{aligned} a'_{\text{Mn, Cu}} &> a_{\text{Mn, Cu}} \\ a'_{\text{Cu}} &< a_{\text{Cu}} \end{aligned}$$

Les variations observées correspondant donc bien à une rétrogradation du déplacement : diminution de l'adsorption du *cuivre* et accroissement de l'adsorption du *manganèse*.

## II. — ACTION D'UN ACCROISSEMENT DE CONCENTRATION DE L'ÉLECTROLYTE ÉTRANGER

On prépare une série d'essais pour lesquels l'adsorption du *manganèse* et son déplacement par le *cuivre* sont provoqués dans les conditions aussi identiques que possible à celles fixées en I.

Un premier essai est soumis à l'analyse et on détermine :

$$a_{\text{Mn, Cu}} = 2,1 \text{ mg.} \qquad a_{\text{Cu}} = 3,2 \text{ mg.}$$

Dans un deuxième essai, on introduit une nouvelle dose de cuivre égale à celle déjà introduite. La répartition des concentrations se fait rapidement et après quatre nouvelles heures de contact, on soumet l'essai à l'analyse. On a :

$$\begin{aligned} r'_{\text{Mn, Cu}} &= 4,15 & a'_{\text{Mn, Cu}} &= 5,75 - r'_{\text{Mn, Cu}} = 1,6 \text{ mg.} \\ a'_{\text{Cu}} &= 4,0 \text{ mg.} \end{aligned}$$

Soit en résumé :

$$\begin{aligned} a'_{\text{Mn, Cu}} &< a_{\text{Mn, Cu}} \\ a'_{\text{Cu}} &> a_{\text{Cu}} \end{aligned}$$

Ainsi, les variations observées correspondant bien à un déplacement plus marqué : accroissement de l'adsorption du *cuivre*, et diminution de l'adsorption du *manganèse*.

En résumé du bioxyde de manganèse lixivié mis en suspension dans une solution de sulfate manganeux est susceptible de fixer du  $Mn^{II}$ . Nous avons montré dans ce chapitre que dans les conditions de milieu que nous nous sommes imposées, on atteint rapidement un état de répartition du  $Mn^{II}$  correspondant à un *équilibre d'adsorption*. En effet, il est possible de déplacer celui-ci à volonté dans un sens ou dans l'autre, par simple variation de concentration dans la phase liquide.

Nous avons également étudié le déplacement du  $Mn^{II}$  adsorbé par addition, à l'équilibre d'adsorption, d'une certaine quantité de sulfate de cuivre. L'étude de l'influence du temps de digestion nous a permis de montrer que le nouvel état de répartition est rapidement atteint. Par variation de la concentration du cuivre en solution, nous avons pu établir le diagramme représentatif du *déplacement* en fonction de la quantité de *cuivre* adsorbé et les isothermes d'adsorption du  $Mn^{II}$  pour diverses concentrations du cuivre en solution *constantes à l'équilibre*. Finalement, nous avons prouvé l'existence d'un *équilibre de déplacement*.

---

## RÉSUMÉ GÉNÉRAL

Nous avons d'abord étudié systématiquement l'adsorption simultanée des deux constituants d'un système binaire d'électrolytes, par le bioxyde de manganèse précipité en solution acide.

La méthode de travail adoptée nous a permis d'obtenir des réseaux d'isothermes d'adsorption de l'une des substances, pour diverses concentrations de l'autre, *constantes à l'équilibre*. Toutes ces isothermes répondent, dans un grand intervalle de concentrations, à la formule de Freundlich.

$$c = k C^m$$

Les coefficients  $k$  et  $m$  dépendent de la nature de la deuxième substance, et sont liés à sa concentration par une relation simple que nous avons pu déterminer dans plusieurs cas, grâce au grand nombre d'isothermes obtenues soit par expériences directes soit par recoupements graphiques des courbes expérimentales.

Ces isothermes coupent l'isotherme d'adsorption simple de la substance considérée ; il en résulte que pour certaines proportions du mélange binaire d'électrolytes, l'adsorption de l'une des substances se trouve gênée par la présence de l'autre. Pour d'autres proportions au contraire, elle est favorisée. L'action est continue, et s'inverse pour une certaine valeur du rapport des concentrations des deux substances envisagées.

Nous avons rapproché ce phénomène, afin d'en expliquer le mécanisme, des quelques observations analogues qui ont déjà été faites dans d'autres circonstances. Nous pensons reconnaître là l'influence réciproque des hydroxydes colloï-

deaux résultant de l'hydrolyse de chacun des constituants du système binaire. L'adsorption sera favorisée, ou au contraire entravée, selon que cette influence se traduira par une diminution ou une augmentation de stabilité de l'hydroxyde colloïdal correspondant, et cela dépendra en particulier des proportions relatives dans le mélange.

Poursuivant les études sur l'hydroxyde ferrique comme adsorbant, nous avons tout d'abord complété les recherches antérieures de l'adsorption, sur ce support, des sels de cuivre et de nickel en solution ammoniacale. Nous avons reconnu le rôle multiple de l'ammoniaque, réactif précipitant : par sa fonction basique elle agit sur le  $p_H$  de la solution ; elle forme des complexes solubles avec les sels de cuivre et de nickel, et, introduite en excès, elle stabilise ces complexes.

Quelques mesures d'adsorption d'un sel manganoux, en milieu tamponné, par un bioxyde de manganèse préalablement précipité et soigneusement purifié nous ont permis de démontrer dans ces conditions l'existence d'un *équilibre d'adsorption*. Le  $Mn^{II}$  ainsi adsorbé est susceptible d'être déplacé par divers électrolytes, en particulier par le sulfate de cuivre. L'étude de ce phénomène en fonction du temps indique également l'existence d'un *équilibre de déplacement*. La variation de la concentration du sel de cuivre nous a fourni un réseau d'isothermes d'adsorption du *manganèse* et la relation qui existe entre le  $Mn^{II}$  déplacé et le *cuivre* simultanément adsorbé.

Aucune mesure en fonction du temps n'a été effectuée sans avoir acquis l'assurance que le support ne pouvait être attaqué par le milieu acide au sein duquel il se trouvait. L'étude détaillée de cette attaque, qui est décrite au début de notre exposé, nous a permis de déterminer des conditions de milieu favorables à l'adsorption et pour lesquelles l'attaque acide est minima. Elle a également montré que

L'attaque acide est en quelque sorte catalysée par les substances adsorbées.

Toute notre étude a été faite avec la préoccupation constante de déterminer les isothermes d'adsorption de l'une des substances pour des concentrations constantes *à l'équilibre* de l'autre substance. A cet effet, nous avons appliqué chaque fois que nous possédions suffisamment de données expérimentales, une méthode générale d'interpolation graphique que nous avons exposée en détail.

---



## TABLE DES MATIÈRES

### INTRODUCTION

|                                                                                                     | Pages |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Historique . . . . .                                                                                | 1     |
| Remarques sur la qualité de l'adsorbant. . . . .                                                    | 6     |
| Les modes de représentation graphique des phénomènes d'adsorption dans un système binaire . . . . . | 8     |
| Plan du travail. . . . .                                                                            | 10    |

### PREMIÈRE PARTIE

#### CHAPITRE PREMIER. — ATTAQUE DU BIOXYDE DE MANGANÈSE

|                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------|----|
| PAR LES SOLUTIONS ACIDES. . . . .                           | 12 |
| A. — <i>Influence de la durée de contact</i> . . . . .      | 13 |
| B. — <i>Influence de l'adsorption.</i> . . . .              | 15 |
| C. — <i>Influence de l'acidité de la solution</i> . . . . . | 20 |

#### CHAPITRE II. — ETUDE DE L'ADSORPTION DES SELS SOLUBLES

|                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| PAR LES PRÉCIPITÉS DE BIOXYDE DE MANGANÈSE : ADSORPTION<br>SIMULTANÉE DE DEUX SELS . . . . .                                                   | 23 |
| Techniques expérimentales . . . . .                                                                                                            | 23 |
| A. — <i>Système cuivre-fer</i> . . . . .                                                                                                       | 24 |
| Adsorption du <i>fer</i> pour diverses concentrations<br>initiales du <i>cuivre</i> en solution . . . . .                                      | 26 |
| Adsorption du <i>cuivre</i> pour diverses concentrations<br>du <i>fer</i> en solution <i>constantes à l'équilibre</i> . . . . .                | 34 |
| Autre représentation graphique . . . . .                                                                                                       | 37 |
| B. — <i>Système nickel-fer.</i> . . . .                                                                                                        | 38 |
| C. — <i>Système nickel-cuivre.</i> . . . .                                                                                                     | 42 |
| D. — <i>Relations numériques entre les coefficients de la<br/>formule de Freundlich appliquée au cas des sys-<br/>tèmes binaires</i> . . . . . | 45 |

## DEUXIÈME PARTIE

Etude de l'adsorption des sels de cuivre et de nickel en solution ammoniacale par l'hydroxyde ferrique, et adsorption simultanée de ces deux sels.

|                                                                                                                                                                                                    | Pages |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| CHAPITRE PREMIER. — ADSORPTION D'UN SEUL SEL. . .                                                                                                                                                  | 52    |
| Technique expérimentale . . . . .                                                                                                                                                                  | 55    |
| A. — <i>Adsorption du cuivre ou du nickel par l'oxyde de fer précipité au sein d'une solution de concentration initialement constante en ammoniacque</i> . . .                                     | 56    |
| I. Adsorption du cuivre . . . . .                                                                                                                                                                  | 57    |
| II. Adsorption du nickel . . . . .                                                                                                                                                                 | 60    |
| B. — <i>Adsorption du cuivre ou du nickel par l'oxyde de fer précipité au sein d'une solution de concentration initialement constante en sels de cuivre ou de nickel, variable en ammoniacque.</i> |       |
| I. Adsorption du cuivre . . . . .                                                                                                                                                                  | 62    |
| II. Adsorption du nickel . . . . .                                                                                                                                                                 | 64    |
| C. — <i>Adsorption du cuivre ou du nickel par l'oxyde de fer précipité au sein d'une solution de concentration variable en cuivre, en nickel et en ammoniacque, en fonction des rapports</i>       |       |
| $\frac{[\text{Ni}^2\text{OH}]}{[\text{Cu}]}$ et : $\frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{Ni}]}$                                                                                                     |       |
| I. Adsorption du cuivre . . . . .                                                                                                                                                                  | 69    |
| II. Adsorption du nickel . . . . .                                                                                                                                                                 | 73    |
| Essais en vue de préciser l'état sous lequel se trouvent fixés le cuivre et le nickel . . . . .                                                                                                    | 78    |
| CHAPITRE II. — ADSORPTION SIMULTANÉE DE DEUX SELS . .                                                                                                                                              | 83    |

## TROISIÈME PARTIE

Adsorption par le bioxyde de manganèse préalablement précipité.

|                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| A. — <i>Etude de l'adsorption du manganèse divalent par le bioxyde de manganèse précipité</i> . . . . . | 91 |
| Préparation du matériel adsorbant . . . . .                                                             | 92 |

|                                                                                                                | Pages |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Acidité constante. Mélanges tampons. . . . .                                                                   | 94    |
| Technique expérimentale. . . . .                                                                               | 97    |
| Résultats expérimentaux. . . . .                                                                               | 98    |
| B. — <i>Existence d'un équilibre d'adsorption.</i>                                                             |       |
| I. Déplacement de l'adsorption par accroissement de concentration. . . . .                                     | 102   |
| II. Déplacement de l'adsorption par diminution de concentration. . . . .                                       | 103   |
| C. — <i>Déplacement de l'adsorption par addition d'une solution de sulfate de cuivre.</i> . . . .              | 105   |
| I. Etude du phénomène en fonction du temps . . . . .                                                           | 105   |
| II. Etude du phénomène en fonction de la concentration du sel de cuivre. . . . .                               | 108   |
| Adsorption de $Mn^{II}$ pour diverses concentrations du cuivre en solutions constantes à l'équilibre . . . . . | 113   |
| D. — <i>Existence d'un équilibre de déplacement</i> . . . . .                                                  | 115   |
| I. Action d'une diminution de concentration de l'électrolyte étranger . . . . .                                | 116   |
| II. Action d'un accroissement de concentration de l'électrolyte étranger . . . . .                             | 117   |

## RÉSUMÉ GÉNÉRAL

## TABLE DES MATIÈRES

---



# DEUXIÈME THÈSE

---

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

**Phénomène de Becquerel.**  
**(Réactions entre électrolytes séparés  
par une paroi perméable).**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 23 Mars 1931.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie de Paris,*

S. CHARLÉTY.





